

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

LI ANSWER 2 OF 5 CA COPYRIGHT 2001 ACS

AN 128:121792 CA

TI Optical recording medium containing metal-azo compound with high light resistance

IN Yoshimura, Emiko; Shinkai, Kimihiro; Kitakawa, Sumiko; Kadota, Atsushi

PA TDK Electronics Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 45 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM B41M005-26

ICS C09B023-00; C09B045-14; C09B047-18; C09B047-20; G11B007-24

CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

Section cross-reference(s): 41

FAN.CNT 3

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09323478	A2	19971216	JP 1996-166885	19960606 <--
	US 5776656	A	19980707	US 1996-686658	19960726 <--
PRAI	JP 1995-212343	A	19950728		
	JP 1995-314844	A	19951108		
	JP 1996-166885	A	19960606	<--	

GI Diagram(s) available in offline prints and/or printed CA Issue.

AB The recording medium contains a metal-azo compd. I (R1-2 = NO₂, halo, amino, SO₂NH₂, alkyl, alkoxy; m, n = 0-4; R3-4 = halo, NO₂, alkyl, alkoxy, amino; p, q = 0-6; M1 = Co, Ni; Y+ = alkyl-substituted NH₄⁺; m = n = q = p .noteq. 0; m + n + p + q = 1-20) as a light-absorbing dye in a recording layer. The recording medium may also contain the 2nd dye such as a trimethinecyanine dye and/or a phthalocyanine. The metal-azo compd. shows high soly. and light resistance and the recording medium shows high sensitivity to red laser light (630-690 nm).

ST cobalt azo dye light absorber recording; azo dye optical recording light resistance

IT Azo dyes

(optical recording medium contg. metal-azo dye with high light resistance in recording layer)

IT Optical disks

(video; optical recording medium contg. metal-azo dye with high light resistance in recording layer)

IT 84912-04-9 201678-92-4 201678-94-6

RL: DEV (Device component use); USES (Uses)

(optical recording medium contg. metal-azo dye with high light resistance in recording layer)

AD

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-323478

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B41M 5/26			B41M 5/26	Y
C09B 23/00			C09B 23/00	L
45/14			45/14	A
47/18			47/18	
47/20			47/20	
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全45頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-166885	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)6月6日	(72) 発明者	吉村 江美子 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	新海 正博 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	北川 寿美子 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一
		最終頁に続く	

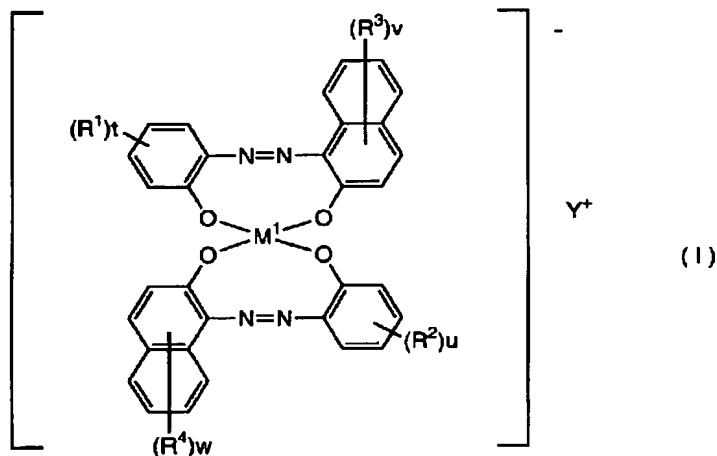
(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 630～690nm程度の短波長での記録、再生を良好に行うことができる光記録媒体を提供する。

【解決手段】 記録層に下記式 (I) で表される金属含有アゾ系化合物を含有させる。

【化43】

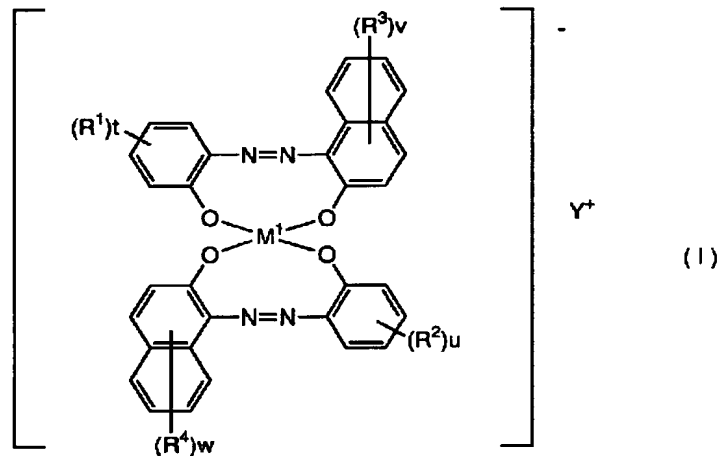


【式 (I) 中、 R^1 、 R^2 はニトロ、ハロゲン、アミノ、スルファモイル、アルキル、アルコキシを表し、 t 、 u は0、1、2、3、4である。 R^3 、 R^4 はハロゲン、ニトロ、アルキル、アルコキシ、アミノを表し、

v 、 w は0、1～6の整数である。 M' はCo、Niを表し、 Y^+ はアルキル置換アンモニウムイオンを表す。ただし、 t 、 u 、 v 、 w は同時に0になることはなく、 $t+u+v+w$ は1～20である。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に反射層を有し、この反射層上に保護膜を有する光記録媒体において、



【式 (I) において、 R^1 および R^2 は各々ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、スルファモイル基、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 t および u は各々 0 または 1～4 の整数である。 R^3 および R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、 v および w は各々 0 または 1～6 の整数である。 M^1 はコバルトまたはニッケルを表す。 Y^+ はアル

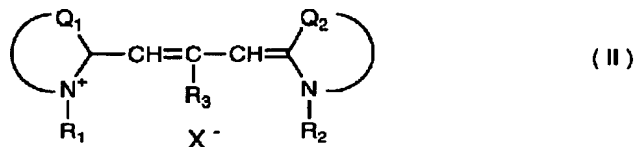
前記記録層が、下記式 (I) で表される金属含有アゾ系化合物を含有する光記録媒体。

【化1】

キル置換アンモニウムイオンを表す。ただし、 t 、 u 、 v および w は同時に 0 になることはなく、 $t + u + v + w$ は 1～20 である。]

【請求項2】 前記記録層が、下記式 (II) で表されるトリメチンシアニン系色素を含有する請求項1の光記録媒体。

【化2】



【式 (II) において、 Q_1 および Q_2 は各々炭素原子および窒素原子とともに複素環を完成するのに必要な原子群を表し、 Q_1 または Q_2 で完成される複素環骨格は同一でも異なるものであってもよい。 R_1 および R_2 は、各々脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 R_3 は水素原子または一価の置換基を表す。 X^- は一価の陰イオンを表す。]

【請求項3】 前記記録層が前記金属含有アゾ系化合物または前記トリメチンシアニン系色素とは光学特性の異なる第2の光吸収色素を含有し、630～690nmの第1の波長光および770～830nmの第2の波長光で記録再生を行う請求項1または2の光記録媒体。

【請求項4】 前記第2の波長光で記録を行い、前記第1および第2の波長光で再生を行う請求項3の光記録媒体。

【請求項5】 前記金属含有アゾ系化合物、および前記トリメチンシアニン系色素の650nmでの複素屈折率の実部 n が1.8～2.6、虚部 k が0.02～0.20であり、前記第2の光吸収色素の780nmでの複素屈折率の実部 n が1.8～2.6、虚部 k が0.02～0.30であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170

nm以下である前記記録層を基板上に設けた請求項3の光記録媒体。

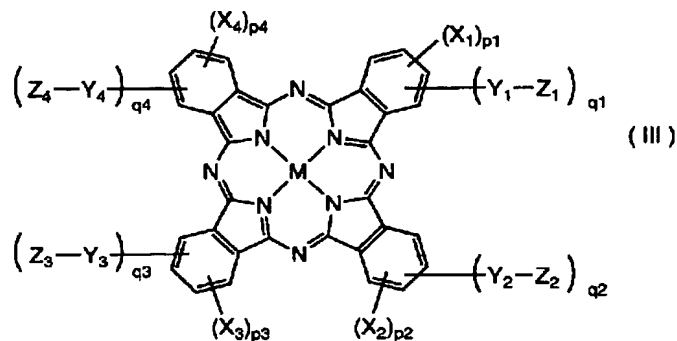
【請求項6】 前記金属含有アゾ系化合物またはこの化合物と前記トリメチンシアニン系色素を含有する第1の記録層に、これらの化合物とは光学特性の異なる第2の光吸収色素を含有する第2の記録層を積層し、2層以上の記録層とした請求項1または2の光記録媒体。

【請求項7】 前記金属含有アゾ系化合物または前記トリメチンシアニン系色素の650nmでの複素屈折率の実部 n が1.8～2.6、虚部 k が0.02～0.20であり、前記第2の光吸収色素の780nmでの複素屈折率の実部 n が1.8～2.6、虚部 k が0.02～0.15であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下であり、前記2層以上の記録層を基板上に設けた請求項6の光記録媒体。

【請求項8】 基板上に第1の記録層を設け、この第1の記録層上に第2の記録層を設けた請求項6または7の光記録媒体。

【請求項9】 前記第2の光吸収色素が下記式 (III) で表されるフタロシアニン系色素である請求項3～8のいずれかの光記録媒体。

【化 3】



〔式 (III) において、M は中心原子を表す。X₁、X₂、X₃ および X₄ は、各々ハロゲンを表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。p₁、p₂、p₃ および p₄ は各々 0 または 1～4 の整数であり、p₁ + p₂ + p₃ + p₄ は 0～15 である。Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ は、各々酸素原子または硫黄原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。Z₁、Z₂、Z₃ および Z₄ は、各々炭素原子数 4 以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。q₁、q₂、q₃ および q₄ は各々 0 または 1～4 の整数であり、これらは同時に 0 になることはなく、q₁ + q₂ + q₃ + q₄ は 1～8 である。〕

【請求項 10】 前記第 1 の記録層および前記第 2 の記録層の膜厚が各々 20～250nm であり、前記第 1 の記録層の膜厚を前記第 2 の記録層の膜厚で除した値が 0.1～1 である請求項 8 または 9 の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体、特に 630nm～690nm の赤色レーザーにおける記録再生可能な光記録媒体、または 770nm～830nm の近赤外レーザーと 630nm～690nm の赤色レーザーにおける記録再生可能な光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 本発明の発明者らは CD (コンパクトディスク) 規格に対応した記録可能な光記録媒体として CD-R (追記型コンパクトディスク) を開発してきた。近年、更なる高密度光記録媒体が望まれている。例えば、CD-R の記録波長を現行の 780nm から 680～635nm へと短波長化した次世代の CD-R、650nm で記録再生が行える DVD-R (追記型ビデオディスク) などが挙げられる。また現行の CD-R との互換性を考慮し、再生を短波長でも行える CD-R II が提唱されている。こうした規格に用いる色素への要求は、波長以外はほぼ現行の色素に対する要求と同等と考えられる。しかし、これまで 780nm に対応すべく開発が進められてきた結果、680～635nm などの短波長側で耐光性や溶解性、ならびに記録感度などの諸特性を満たし

ている色素はほとんど知られていない。

【0003】 記録波長も重要であるが、特に重要で実現困難な特性が記録層用色素の耐光性である。これまでに高耐光性色素として、例えば特開昭 59-55795 号に示されるような、耐光性が低いシアニン色素に金属錯体クエンチャーを組合せて耐光性を改善した例がある。しかし、この系はスピンコート時に用いられる塗布溶媒に対する溶解度が著しく低下することと、安定化剤そのものが分解劣化してしまう欠点を有する。この他にも、高耐光性を有するものとして、例えばアゾ系金属錯体系色素 [特公平 7-42451 号 (対応特開昭 63-35587 号) および特公平 7-37580 号]、ホルマザンニッケル錯体系色素 (特開昭 60-254038 号、同 62-144997 号) などがある。確かにこれら金属錯体系色素は耐光性に優れているが、一般に記録感度が低く、比較的溶解性も低く、特定の溶媒にしか溶解しない欠点を有する。また 680～635nm の短波長での記録再生を考慮すると、ホルマザンニッケル金属錯体系色素はその吸収波長が長過ぎ、もはやこの骨格では短波長への対応は不可能と考えられる。

【0004】 また、特開平 2-55189 号公報には、ともに 750～850nm に吸収をもつアゾ含金属色素と耐光性のない色素とを混合し、耐光性を向上させるといった例があるが、このようなアゾ金属錯体は上記の吸収波長の色素に対しては効果がみられるものの、630～690nm に吸収をもつ耐光性のない色素に対しては、両者の吸収波長が異なるために、アゾ金属錯体のクエンチャーとしての効果が低く、耐光性の向上した短波長用のディスク形成はできなかった。

【0005】

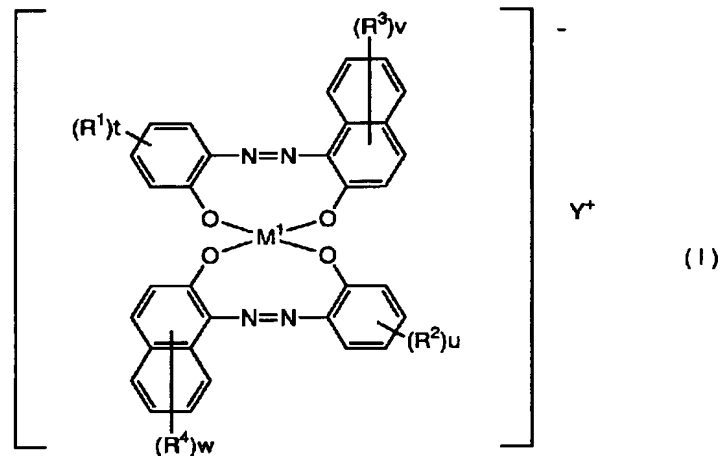
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐光性に優れ、630nm～690nm から選択される波長において、優れた記録再生特性を有する光学記録媒体、あるいはさらに従来の 770nm～830nm から選択される波長の光に対しても CD 規格に準拠した記録再生が可能な、良好な記録特性を有する光記録媒体を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記

の(1)～(10)によって達成される。

(1) 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に反射層を有し、この反射層上に保護膜を有する光記録媒体において、前記記録層が、下記式(I)で表さ



【0008】 [式(I)において、 R^1 および R^2 は各々ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、スルファモイル基、アルキル基またはアルコキシ基を表し、 t および u は各々0または1～4の整数である。 R^3 および R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、 v および w は各々0または1～6の整数である。 M' はコバルトまたはニッケルを表す。

れる金属含有アゾ系化合物を含有する光記録媒体。

【0007】

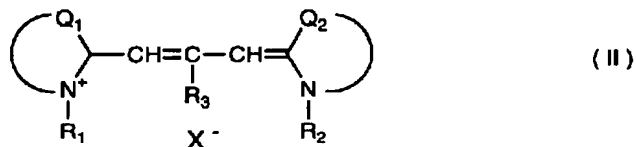
【化4】

Y^+ はアルキル置換アンモニウムイオンを表す。ただし、 t 、 u 、 v および w は同時に0になることはなく、 $t+u+v+w$ は1～20である。]

(2) 前記記録層が、下記式(II)で表されるトリメチンシアニン系色素を含有する上記(1)の光記録媒体。

【0009】

【化5】



【0010】 [式(II)において、 Q_1 および Q_2 は各々炭素原子および窒素原子とともに複素環を完成するのに必要な原子群を表し、 Q_1 または Q_2 で完成される複素環骨格は同一でも異なるものであってもよい。 R_1 および R_2 は、各々脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 R_3 は水素原子または一価の置換基を表す。 X^- は一価の陰イオンを表す。]

(3) 前記記録層が前記金属含有アゾ系化合物または前記トリメチンシアニン系色素とは光学特性の異なる第2の光吸収色素を含有し、630～690nmの第1の波長光および770～830nmの第2の波長光で記録再生を行う上記(1)または(2)の光記録媒体。

(4) 前記第2の波長光で記録を行い、前記第1および第2の波長光で再生を行う上記(3)の光記録媒体。

(5) 前記金属含有アゾ系化合物、および前記トリメチンシアニン系色素の650nmでの複素屈折率の実部 n が1.8～2.6、虚部 k が0.02～0.20であり、前記第2の光吸収色素の780nmでの複素屈折率の実部 n が1.8～2.6、虚部 k が0.02～0.30であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下である前記記録層を基板上に設けた上記(3)の光記録媒

体。

(6) 前記金属含有アゾ系化合物またはこの化合物と前記トリメチンシアニン系色素を含有する第1の記録層に、これらの化合物とは光学特性の異なる第2の光吸収色素を含有する第2の記録層を積層し、2層以上の記録層とした上記(1)または(2)の光記録媒体。

(7) 前記金属含有アゾ系化合物または前記トリメチンシアニン系色素の650nmでの複素屈折率の実部 n が1.8～2.6、虚部 k が0.02～0.20であり、前記第2の光吸収色素の780nmでの複素屈折率の実部 n が1.8～2.6、虚部 k が0.02～0.15であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下であり、前記2層以上の記録層を基板上に設けた上記

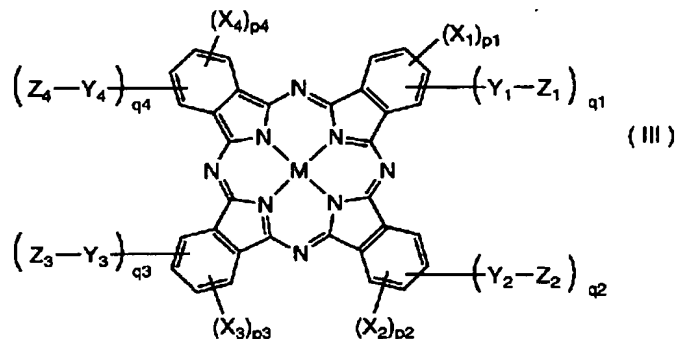
(6)の光記録媒体。

(8) 基板上に第1の記録層を設け、この第1の記録層上に第2の記録層を設けた上記(6)または(7)の光記録媒体。

(9) 前記第2の光吸収色素が下記式(III)で表されるフタロシアニン系色素である上記(3)～(8)のいずれかの光記録媒体。

【0011】

【化6】



【0012】【式(III)において、Mは中心原子を表す。X₁、X₂、X₃およびX₄は、各々ハロゲンを表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。p₁、p₂、p₃およびp₄は各々0または1~4の整数であり、p₁+p₂+p₃+p₄は0~15である。Y₁、Y₂、Y₃およびY₄は、各々酸素原子または硫黄原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。Z₁、Z₂、Z₃およびZ₄は、各々炭素原子数4以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。q₁、q₂、q₃およびq₄は各々0または1~4の整数であり、これらは同時に0になることはなく、q₁+q₂+q₃+q₄は1~8である。】

(10) 前記第1の記録層および前記第2の記録層の膜厚が各々20~250nmであり、前記第1の記録層の膜厚を前記第2の記録層の膜厚で除した値が0.1~1である上記(8)または(9)の光記録媒体。なお、特公平7-37580号公報および特公平7-42451号

(対応特開昭63-35587号)公報には、本発明の式(I)で表される金属含有アゾ系化合物と類似の構造をもつ化合物を光記録媒体の記録層に用いることが開示されている。しかし、特公平7-37580号公報に開示の化合物は中心金属がCrであり、カウンターカチオンが四級ピリジニウム誘導体であり、本発明の化合物とは異なるものである。また、特公平7-42451号

(対応特開昭63-35587号)公報に開示の化合物は錯アニオンが2個以上存在し、かつカウンターカチオンが2価以上の多価金属イオンであるものであり、本発明の化合物とは異なるものである。また、特開平2-55189号公報には、本発明の化合物と重複する化合物が開示されており、これらの化合物を光記録媒体の記録層に用いることが示されているが、本発明の化合物におけるアルキル置換アンモニウムイオンをカウンターカチオンとする具体的化合物の提示は全くなされていない。さらに、上記各公報に示される光記録媒体は、いずれも750~850nm程度の記録再生波長に対応するものであり、短波長記録に対応するものではない。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい

て詳細に説明する。

【0014】本発明の光記録媒体は記録層に式(I)

【化4に掲載】で表される金属含有アゾ系化合物を含有する。

【0015】式(I)について説明すると、式(I)において、R¹およびR²は各々ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、スルファモイル基、アルキル基またはアルコキシ基を表す。

【0016】R¹、R²で表されるハロゲン原子としては、F、Cl、Br、Iなどが挙げられる。

【0017】R¹、R²で表されるアミノ基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基等の置換基を有するものであってもよく、さらにこれらの置換基はハロゲン原子(Cl、Br、I等)やヒドロキシ基、アルコキシ基等で置換されていてもよい。R¹、R²で表されるアミノ基として、具体的にはアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンジルアミノ基などが挙げられる。このようなアミノ基の総炭素数は0~8であることが好ましい。

【0018】R¹、R²で表されるスルファモイル基としては、アルキル基、アルコキシ基等の置換基を有するものであってもよく、さらにこれらの置換基はハロゲン原子(Cl、Br、I等)やヒドロキシ基、アルコキシ基等で置換されていてもよい。R¹、R²で表されるスルファモイル基として、具体的にはスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N、N-ジエチルスルファモイル基、N、N-メチルヒドロキシエチルスルファモイル基、N、N-メトキシエチルスルファモイル基、N-メトキシエチルスルファモイル基などが挙げられる。このようなスルファモイル基の総炭素数は0~10であることが好ましい。

【0019】R¹、R²で表されるアルキル基としては、炭素数1~4のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、置換基(例えばハロゲン原子、アルコキシ基等)を有していてもよく、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、メトキシエチル基などが挙げられる。

【0020】 R^1 、 R^2 で表されるアルコキシ基としては、アルキル部分の炭素数が1~4のものが好ましく、置換基（例えばハロゲン原子等）を有していてもよく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

【0021】式（I）において、 R^3 および R^4 は各々ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基またはアミノ基を表す。

【0022】 R^3 、 R^4 で表されるハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基としては、 R^1 、 R^2 のものと同様のものを挙げる事ができる。

【0023】 t および u は各々0または1~4の整数であり、 v および w は各々0または1~6の整数であり、これらは同時に0になることはなく、 $t + u + v + w$ は1~20である。また、 t 、 u 、 v 、 w が2以上の整数であるとき、各 R^1 同士、各 R^2 同士、各 R^3 同士、各 R^4 同士は同一でも異なるものであってもよい。このような条件下で、 t および u は0、1または2であることが好ましく、 v および w は0または1であることが好ましい。また、 $t = u$ かつ $v = w$ であることが好ましく、2つのベンゼン環同士、2つのナフタレン環同士における置換基の有無、置換基を有する場合の置換基の種類、位置および数は同じであることが好ましい。

【0024】なお、本発明において、式（I）中、 t 、 u が1以上の整数であって、 R^1 、 R^2 としてニトロ基等の電子吸引性の基が存在し、かつ v 、 w が1以上の整数であって、 R^3 、 R^4 としてアミノ基等の電子供与性の基が存在するような置換基の組み合わせはとらない方が好ましい。

【0025】式（I）において、 M' はCoまたはNiであり、特にCoが好ましい。

【0026】式（I）において、 Y' はアルキル置換アンモニウムイオンを表す。アルキル置換アンモニウムイオンにおけるアルキル部分は直鎖状であっても分岐を有するものであってもよく、さらに置換基（エーテル基、アシルオキシ基、アリーール基など）を有するものであってもよい。特にエーテル結合（-O-）が介在したアルキル基を有するものであることが好ましい。また、アルキル置換アンモニウムイオンにおける総炭素数は4~21であることが好ましい。

【0027】 Y' で表されるアルキル置換アンモニウムイオンとしては、具体的には、以下のものを例示することができる。

【0028】

【化7】

10

20

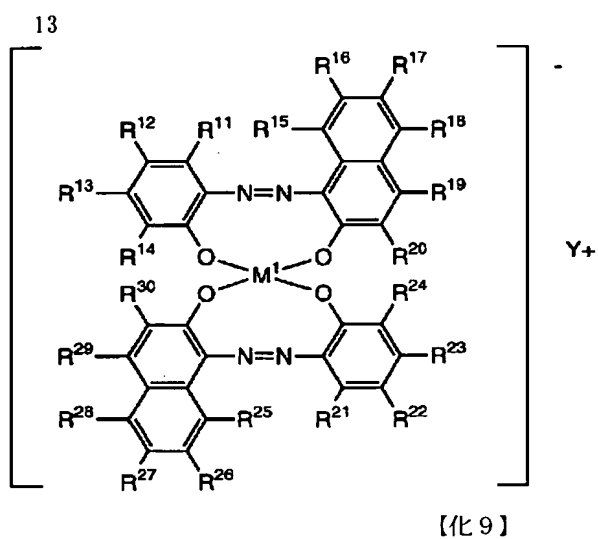
- 11
- Y⁺ - 1 CH₃ O (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 2 C₆ H₅ - CH₂ O - (CH₂)₂ NH (CH₃)₂⁺
- Y⁺ - 3 CH₃ - O - CH₂ CH₂ - O - (CH₂)₂ NH (i-C₃ H₇)₂⁺
- Y⁺ - 4 i-C₃ H₇ O - (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 5 C₄ H₉ O - (CH₂)₃ NH₂ (-CH₂ C₆ H₅)⁺
- Y⁺ - 6 t-C₄ H₉ O - (CH₂)₃ NH₂ (i-C₃ H₇)⁺
- Y⁺ - 7 (CH₃ O)₂ CHCH₂ NH₂ (CH₃)⁺
- Y⁺ - 8 C₆ H₁₃ O - (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 9 CH₃ (CH₂)₃ CH (C₂ H₅) CH₂ O (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 10 C₆ H₁₁ O - (CH₂)₂ CH (NH₂) CH₃⁺
- Y⁺ - 11 i-C₃ H₇ O - (CH₂)₂ NH₃⁺
- Y⁺ - 12 C₂ H₅ O - (CH₂)₃ NH (OCH₃) (C₂ H₅)⁺
- Y⁺ - 13 C₂ H₅ O - C₂ H₄ O - (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 14 i-C₅ H₁₁ O - (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 15 i-C₁₃ H₂₇ NH₃⁺
- Y⁺ - 16 CH₃ (CH₂)₂ CH (C₂ H₅) (CH₂)₂ O (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 17 (C₂ H₅)₂ CH - (CH₂)₃ O (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 18 CH₃ CH (C₂ H₅) (CH₂)₄ O (CH₂)₃ NH₃⁺
- Y⁺ - 19 CH₃ (CH₂)₃ CH (C₂ H₅) (CH₂)₂ O (CH₂)₂ NH₃⁺

【0029】以下に本発明に用いる式(I)で表される金属含有アゾ系化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下では式(I-1)の表示の組合せで示しており、Y' は前記例示のY₁' - 1などで示し、R₁₁ ~ R₁₄などにおいてすべてHである

ときはHで、また置換基であるときはその置換基のみを示しHの表示は省略している。

【0030】

【化8】



【 0 0 3 1 】

[0032]

化合物No.	$R^{11} \sim R^{14}$	$R^{15} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{24}$	$R^{25} \sim R^{30}$	M^1	Y^*
I-1	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	H	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	H	Co	$Y^* - 9$
I-2	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	$R^{19} = CH_3$	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	$R^{29} = CH_3$	Co	$Y^* - 9$
I-3	$R^{12} = NO_2$	H	$R^{22} = NO_2$	H	Co	$Y^* - 9$
I-4	$R^{12} = Cl$ $R^{13} = CH_3$	H	$R^{22} = Cl$ $R^{23} = CH_3$	H	Co	$Y^* - 9$
I-5	$R^{12} = Cl$ $R^{13} = OCH_3$	H	$R^{22} = Cl$ $R^{23} = OCH_3$	H	Co	$Y^* - 9$
I-6	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	H	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	H	Co	$Y^* - 1$
I-7	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	H	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	H	Co	$Y^* - 2$
I-8	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	H	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	H	Co	$Y^* - 3$
I-9	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	H	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	H	Co	$Y^* - 4$
I-10	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	H	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	H	Co	$Y^* - 5$
I-11	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	H	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	H	Co	$Y^* - 6$
I-12	$R^{12} = -SO_2 NH_2$	H	$R^{22} = -SO_2 NH_2$	H	Co	$Y^* - 7$

[化10]

[0033]
[化11]

(10)

特開平 9 - 3 2 3 4 7 8

化合物No.	R ¹¹ ~R ¹⁴	R ¹⁵ ~R ²⁰	R ²¹ ~R ²⁴	R ²⁵ ~R ³⁰	M ¹	Y ⁺
I-13	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²³ =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -8
I-14	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²³ =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -10
I-15	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -11
I-16	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -12
I-17	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -13
I-18	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -14
I-19	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -15
I-20	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -16
I-21	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²³ =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -17
I-22	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -18
I-23	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Co	Y ⁺ -19
I-24	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Ni	Y ⁺ -9
I-25	R ¹² =-SO ₂ NH ₂	H	R ²² =-SO ₂ NH ₂	H	Ni	Y ⁺ -15
I-26	R ¹² =-SO ₂ NH -C ₂ H ₄ -OCH ₃	H	R ²³ =-SO ₂ NH -C ₂ H ₄ -OCH ₃	H	Co	Y ⁺ -9

17

18

化合物No.	$R^{11} \sim R^{14}$	$R^{15} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{24}$	$R^{25} \sim R^{30}$	M^1	Y^+
I-27	$R^{12} = -SO_2 N(CH_3)_2$	H	$R^{22} = -SO_2 N(CH_3)_2$	H	Co	$Y^+ -9$
I-28	$R^{13} = -N(C_2H_5)_2$	H	$R^{23} = -N(C_2H_5)_2$	H	Co	$Y^+ -10$
I-29	H	$R^{19} = -N(C_2H_5)_2$	H	$R^{29} = -N(C_2H_5)_2$	Co	$Y^+ -11$
I-30	H	$R^{19} = -N(C_2H_5)_2$	H	$R^{29} = -N(C_2H_5)_2$	Co	$Y^+ -9$
I-31	H	$R^{19} = NO_2$	H	$R^{29} = NO_2$	Co	$Y^+ -10$
I-32	H	$R^{19} = NO_2$	H	$R^{29} = NO_2$	Co	$Y^+ -11$
I-33	$R^{12} = t-C_4H_9$	$R^{19} = Cl$	$R^{22} = t-C_4H_9$	$R^{29} = Cl$	Co	$Y^+ -9$
I-34	H	$R^{19} = -OCH_3$	H	$R^{29} = -OCH_3$	Co	$Y^+ -9$

【0034】これらの金属含有アゾ系化合物は、公知の文献【例えば、特開昭50-39328号、特開昭55-151061号（対応西独特許公開2918634号）、西独特許1260652号、西独特許1226727号など】を参照して合成することができる。

【0035】式（I）で表される金属含有アゾ系化合物

の融点（mp）は100～300℃であり、 λ_{max} （50nm厚の色素薄膜で測定）は、500～650nmの範囲にある。

【0036】これらの金属含有アゾ系化合物は、記録層用の色素として用いることができ、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0037】また、これらの色素は、650nmでの複素屈折率の実部nが1.8～2.6、虚部kが0～0.30である。

10 【0038】なお、色素のnおよびkは、所定の透明基板上に色素膜を光記録媒体の記録層程度の厚さ、例えば40～100nm程度の厚さに記録層と同条件で設層して、測定用サンプルを作製し、次いで、この測定用サンプルの650nmにおける反射率および透過率を測定し、これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168～178に準じ、算出したものである。反射率は測定用サンプルの基板を通しての反射率あるいは色素膜側からの反射率であり、鏡面反射（5°程度）にて測定したものである。

20 【0039】これらの化合物は、有機溶媒に対する溶解性が十分であり、光記録媒体の基板材料として汎用されているポリカーボネート樹脂（PC）を侵すことがない塗布溶媒に対する溶解度が大きくなる。

【0040】これらの化合物を用いた記録層は、特に追記型の光記録ディスク（CD-R）に用いることが好ましく、短波長での記録再生が可能になる。このような記録層は、色素含有塗布液を用いて設層することが好ましい。特に、回転する基板上に塗布液を展開塗布するスピンコート法によることが好ましい。このほか、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピングなどによってもよい。このとき用いられる塗布溶媒については後述する。

【0041】上記のようなスピンコートの後、必要に応じて塗膜を乾燥させる。このようにして形成される記録層の厚さは、目的とする反射率などに応じて適宜設定されるものであるが、通常、500～3000Åである。

【0042】なお、塗布液における色素含有量は、好ましくは0.05～10wt%とするのがよい。金属含有アゾ系化合物の色素は溶解性が良好であるので、このような含有量の塗布液を容易に調製することができる。具体的にいえば、本発明の金属含有アゾ系化合物の色素は主に極性溶媒に良好な溶解性を示し、アルコールやセロソルブ系ないしアルコキシアルコール系、ジアセトンアルコールなどのケトアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールなどに0.5～10wt%溶解する。特にポリカーボネート製ディスクに塗布する際に好適な塗布溶媒である、エチルセロソルブや2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに4wt%以上溶解し、短時間に良質なスピンコート膜を成膜することが可能である。

【0043】塗布液には適宜バインダー、分散剤、安定剤などを含有させてもよい。

【0044】また、本発明の光記録媒体の記録層には金属含有アゾ系化合物のほか、他の種類の光吸収色素を含有させてもよい。このような色素としては、フタロシアニン系色素、シアニン系色素、上記とは別種の金属錯体色素、スチリル系色素、ポリフィリン系色素、上記とは別種のアゾ色素、ホルマザン金属錯体などが挙げられる。

【0045】したがって、このような場合には、塗布液中にこのような色素を含有させて記録層を塗設すればよい。

【0046】本発明の金属含有アゾ系化合物は、その優れた一重項酸素のクエンチ能から一重項酸素クエンチャーとして使用することができ、シアニン系色素のような、耐光性の低い色素と混合してその色素の耐光性を向上させる効果がある。特に、680～550nm程度の短波長に吸収をもつ耐光性の低い色素の場合、本発明の金属含有アゾ系化合物と同一の吸収となるため、色素自体の反射率などを変化させることなく耐光性のみを向上させることができる。

【0047】そのような短波長側の色素としては特に、式(II)〔前記化5に掲載〕で表されるトリメチンシアニン系色素が望ましく、その混合のモル比は、金属含有アゾ系化合物／トリメチンシアニン系色素＝10／90～95／5が望ましい。

【0048】式(II)について説明すると、式(II)中、 Q_1 および Q_2 は、それぞれ、炭素原子および窒素原子とともに複素環を完成するのに必要な原子群を表し、 Q_1 または Q_2 で完成される複素環骨格は同一でも異なっているもよいが、合成上同一骨格であることが好ましい。このような複素環骨格には、好ましくはベンゾチアゾール骨格、チアゾール骨格、オキサゾール骨格、ベンゾオキサゾール骨格、ピリジン骨格、キノリン骨格、イミダゾール骨格、インドレニン骨格、ベンゾインドレニン骨格、ジベンゾインドレニン骨格などが挙げら

れる。

【0049】 Q_1 または Q_2 によって完成される複素環は、置換基を有していてもよく、このような置換基にはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基等がある。

【0050】 R_1 および R_2 は、それぞれ脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なっているもよい。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等がある。またシクロアルキル基としてはシクロヘキシル基等が挙げられる。このものは、置換基を有していてもよく、このような置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等のエーテル基、エステル基、複素環基等が挙げられる。なかでも、無置換のアルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基、ブチル基等が好ましい。また、エチルセロソルブなど、特定の塗布溶媒に対する溶解性の点ではエーテル結合を有するアルコキシアルキル基等、好ましくは総炭素数3～6のアルコキシアルキル基等が好ましい。

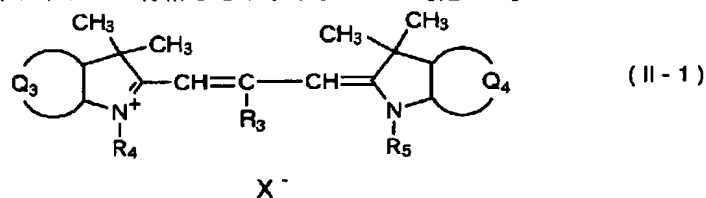
【0051】 R_3 は水素原子または一価の置換基を表す。一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アゾ基、エステル基、アシル基、ハロゲン原子または複素環基が挙げられ、これらの一価の基のなかでアルキル基、アリール基、アゾ基、エステル基、アシル基、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、複素環基、ニトロ基等が挙げられる。

【0052】 X^- は一価の陰イオンを表し、 ClO_4^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、パラトルエンスルホン酸イオンなどが挙げられる。

【0053】式(II)で表されるトリメチンシアニン系色素のなかでも、下記式(II-1)で表されるトリメチンインドレニン系シアニン色素が好ましい。

【0054】

〔化12〕



【0055】式(II-1)について説明すると、式(II-1)において、 Q_3 および Q_4 は各々ピロール環とともにインドレニン環またはベンゾインドレニン環を完成するのに必要な原子群を表し、 Q_3 または Q_4 で完成される環は同一でも異なるものであってもよい。また、このようなインドレニン環またはベンゾインドレニン環は、置換基を有していてもよく、このような置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基

等がある。

【0056】 Q_3 または Q_4 で完成される環がベンゾインドレニン環である場合、インドレニン環に対するベンゼン環の縮合位置に特に制限はないが、インドレニン環の4位と5位とにベンゼン環が縮合することが好ましい(後記式(II-1a)：化13参照)。

【0057】特に630～640nm対応の場合は、 Q_3 、 Q_4 の一方がインドレニン環で、他方がベンゾイン

ドレニン環である組合せが好ましく、640超～680nm対応の場合は、 Q_3 、 Q_4 の両方がベンゾインドレニン環である組合せが好ましい。

【0058】 R_3 は水素原子または一価の置換基を表し、式(II)の R_3 と同義のものである。 R_3 は好ましくは水素原子である。

【0059】 R_1 および R_2 は各々アルキル基を表す。アルキル基は置換基を有するものであってもよく、その炭素数は1～4であることが好ましく、置換基としては R_1 、 R_2 のところに置換基と同様のものを挙げることで、特にアルコキシ等が好ましい。 R_4 、 R_5 で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、(n-, i-)プロピル基、(n-, i-, s-, t-)ブチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキ

シエチル基等が挙げられる。

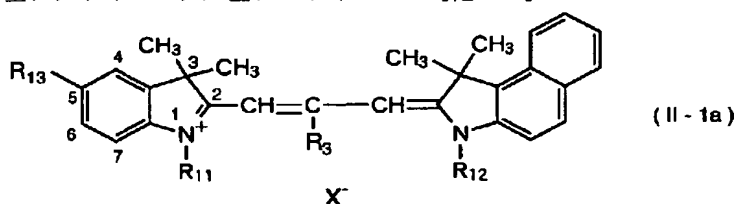
【0060】 R_4 、 R_5 としては無置換のアルキル基、アルコキシアルキル基等が好ましく、エチルセロソルブなど、特定の塗布溶媒に対する溶解性を向上するという意味では、 R_4 、 R_5 のうちの少なくとも一方がアルコキシアルキル基、好ましくは総炭素数3～6のアルコキシアルキル基であることが好ましい。

【0061】 X^- は陰イオンを表し、式(II)の X^- と同義のものである。

【0062】式(II-1)で表されるトリメチンインドレニン系シアニン色素のなかでも、下記式(II-1a)、(II-1b)で表されるものが好ましい。

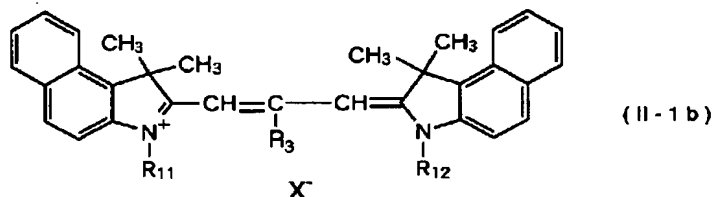
【0063】

【化13】



【0064】

【化14】



【0065】式(II-1a)、(II-1b)中、 R_{11} および R_{12} は各々式(II-1)の R_1 および R_2 と同義のものであり、 R_3 は式(II-1)中の R_3 と同義のものであり、好ましくは水素原子であり、 X^- は式(II-1)の X^- と同義のものである。式(II-1a)中、 R_{13} は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0066】なお、式(II-1a)、(II-1b)においてインドレニン環、ベンゾインドレニン環は、上記の R_{13} のほか、さらにハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。

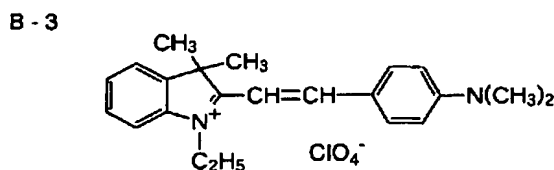
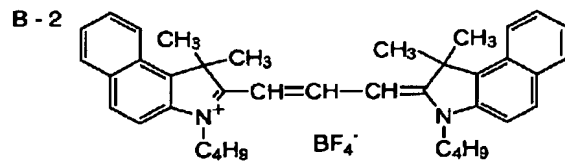
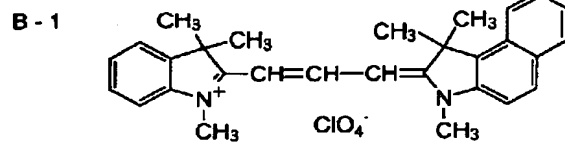
【0067】また式(II-1a)、(II-1b)における R_{11} および R_{12} は、無置換のアルキル基、アルコキシアルキル基等が好ましく、エチルセロソルブなど、特定の塗布溶媒に対する溶解性を向上させ、良好な性状の塗膜を得るという観点からは、いずれか一方あるいは両方がアルコキシアルキル基であることが好ましく、この具体例としては式(II-1)のところにのものと同様に、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等が挙げられる。アルコキシアルキル基としては総炭素数3～6のものが好ましい。

【0068】以下に、本発明に用いる式(II)のトリメチンシアニン系色素の具体例を挙げるが、本発明はこれ

らに限定されるものではない。

【0069】

【化15】

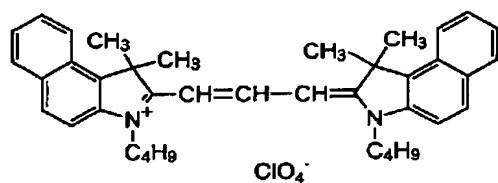


【0070】

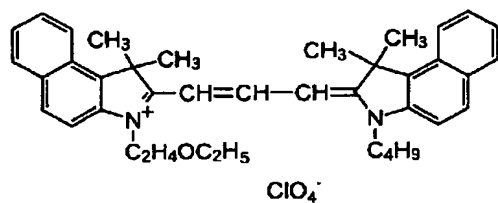
【化16】

25

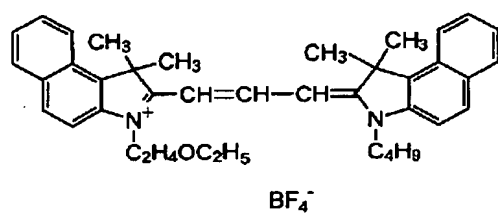
B - 4



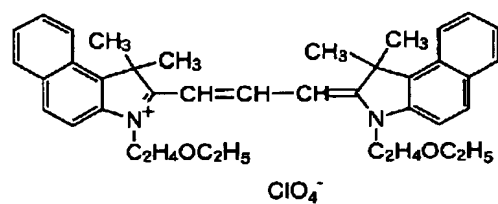
B - 5



B - 6



B - 7

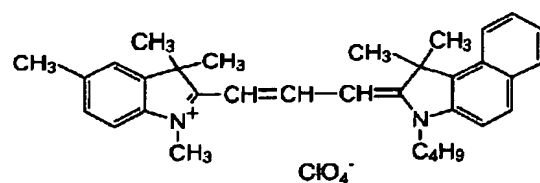


【 0 0 7 1 】

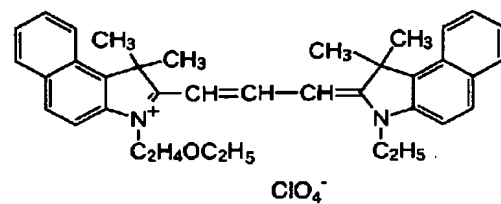
【 化 1 7 】

26

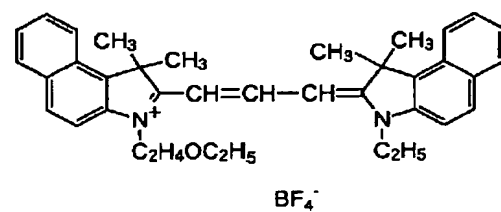
B - 8



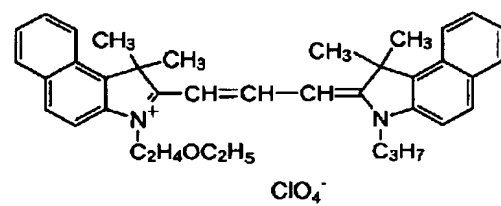
B - 9



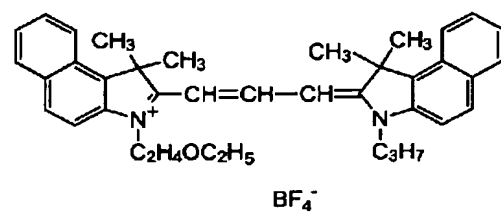
B - 10



B - 11



B - 12



30

【 0 0 7 2 】

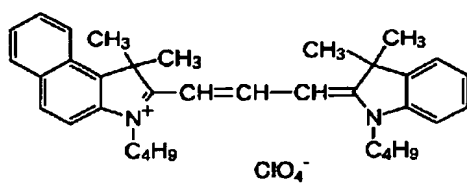
【 化 1 8 】

27

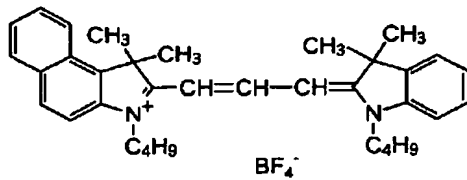
【 0 0 7 3 】

【 化 1 9 】

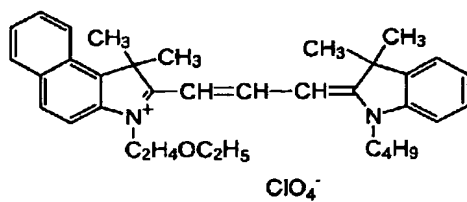
B - 13



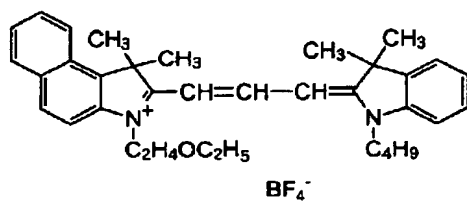
B - 14



B - 15



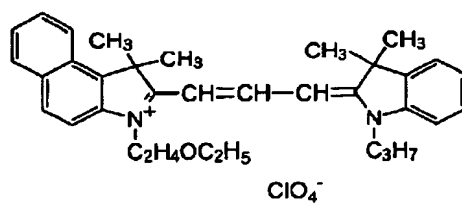
B - 16



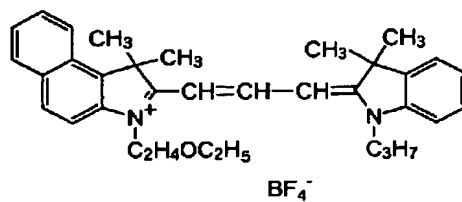
29

30

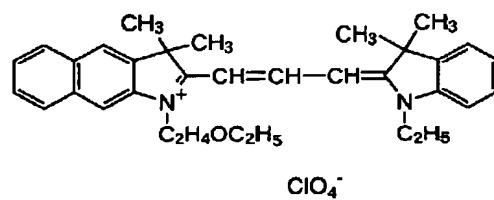
B - 17



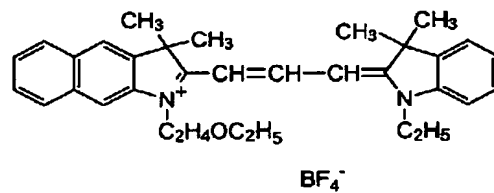
B - 18



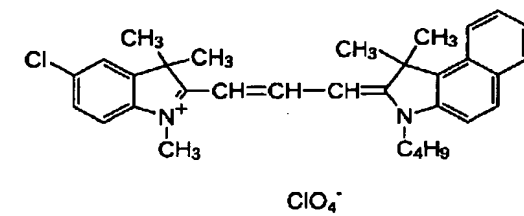
B - 19



B - 20



B - 21

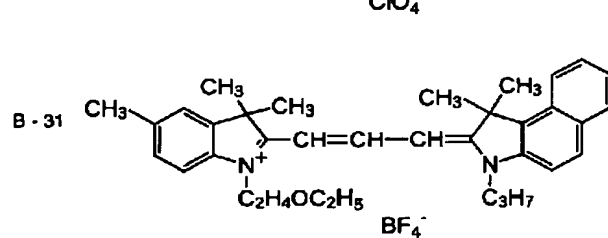
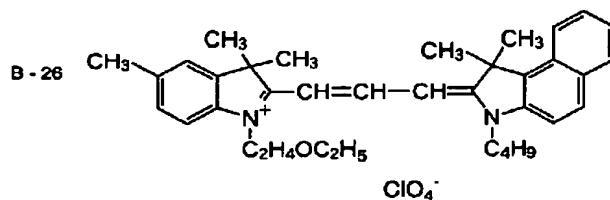
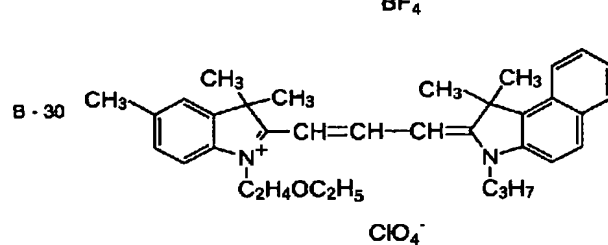
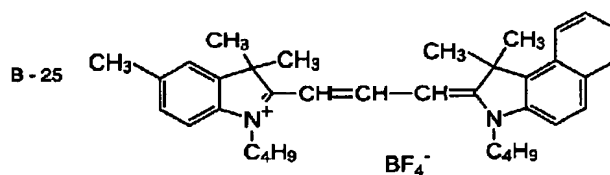
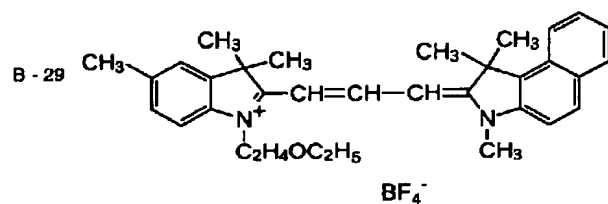
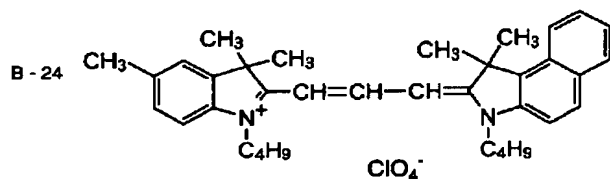
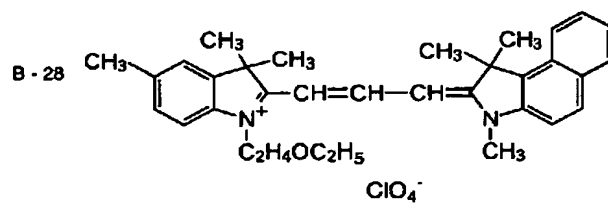
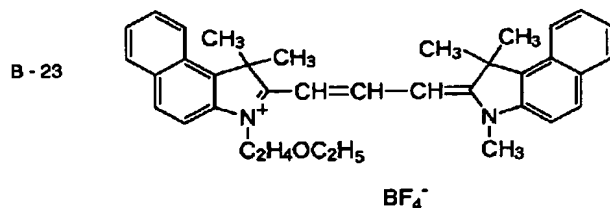
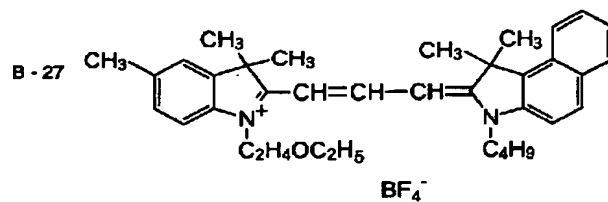
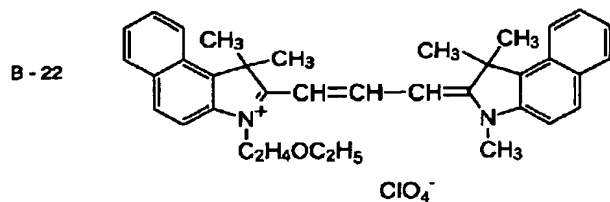


【 0 0 7 4 】

【 化 2 0 】

31

32



【 0 0 7 5 】

【 化 2 1 】

【 0 0 7 6 】 これらのトリメチンシアニン系色素は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。トリメチンシアニン色素の λ_{max} (80nm厚の色素薄膜で測定)は560~620nmであり、その融点(m p)は100~300℃である。

【 0 0 7 7 】 これらトリメチンシアニン色素の λ_{max} および色素膜の厚さを80nmとして求めた630nmまたは650nmにおけるn、kを表1、2に示す。

【 0 0 7 8 】

【 表 1 】

色素No.	n (測定波長/nm)	k		λ_{max}/nm
B-1	2.3	0.03	(630)	570
B-2	2.5	0.08	(650)	610
B-3	2.3	0.05	(630)	575
B-4	2.5	0.09	(650)	612
B-5	2.45	0.09	(650)	611
B-6	2.45	0.08	(650)	614
B-7	2.40	0.09	(650)	612
B-8	2.45	0.09	(630)	582
B-9	2.40	0.12	(650)	613
B-10	2.35	0.10	(650)	612
B-11	2.40	0.11	(650)	611
B-12	2.40	0.10	(650)	612
B-13	2.30	0.02	(630)	571
B-14	2.35	0.03	(630)	572
B-15	2.30	0.02	(630)	570

【0079】

【表2】

色素No.	n (測定波長/nm)	k		λ_{max}/nm
B-16	2.30	0.02	(630)	571
B-17	2.35	0.03	(630)	573
B-18	2.30	0.04	(630)	573
B-19	2.20	0.02	(630)	568
B-20	2.20	0.02	(630)	569
B-21	2.35	0.07	(630)	580
B-22	2.50	0.04	(650)	598
B-23	2.50	0.04	(650)	598
B-24	2.45	0.04	(630)	598
B-25	2.45	0.04	(630)	598
B-26	2.45	0.04	(630)	598
B-27	2.45	0.04	(630)	598
B-28	2.45	0.04	(630)	598
B-29	2.45	0.04	(630)	599
B-30	2.45	0.04	(630)	599
B-31	2.45	0.04	(630)	598

【0080】式 (II) の色素は、これらの色素同士、あるいは式 (I) の化合物等との併用などによって、短波長の記録、再生波長により適合したものとするができる。

【0081】本発明では特に、690～630nm程度の短波長と、780nm程度の従来の波長との2波長で記録

再生可能としたり、また記録と再生をこの2つの波長に分けて行うことができる。この場合、780nm程度の従来の波長光で記録を行い、短波長と780nm程度の従来の波長光の2波長で再生を行うCD-RIIの記録と再生方式に相当である。このような構成とする場合、記録層には本発明の金属含有アゾ系化合物やトリメチンシアニ

ン系色素のほか、吸収特性などの光学特性の異なる、すなわち光学定数の異なる色素を用いることが好ましい。本発明の金属含有アゾ系化合物やトリメチンシアニン系色素のほか、吸収極大 (λ_{\max}) が 680 ~ 750 nm 程度の色素を含有させることが好ましく、このような吸収極大 (λ_{\max}) をもつ色素を上記色素のなかから選択して用いればよい。なかでも、通常、フタロシアニン系色素やペンタメチンシアニン系色素が用いられる。

【0082】特に、上記のような2波長で記録、再生を行うタイプのCD-RIIの記録層に用いる場合、金属含有アゾ系化合物やトリメチンシアニン系色素は650 nmでの複素屈折率の実部 n が 1.8 ~ 2.6、虚部が 0.02 ~ 0.20 であることが好ましい。一方、これと組み合わせる色素としては、780 nmでの複素屈折率の実部 n が 1.8 ~ 2.6、虚部 k が 0.02 ~ 0.30、特に積層タイプの記録層に用いる場合は 0.02 ~ 0.15 であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅、すなわち λ_{\max} 付近のスペクトル線の半値幅が 170 nm 以下、好ましくは 150 nm 以下であるものが好ましい。半値幅の下限には特に制限はないが、通常 50 nm である。このような半値幅のものをを用いることによって、併用する金属含有アゾ系化合物やトリメチンシアニン系色素の吸収特性に影響を与えることがなく、短波長域における反射率および変調度が十分となる。これに対し、半値幅が 170 nm をこえると、その吸収端が短波長レーザーの波長域にかかってしまい、短波長域での反射率の低下を招いてしまう。なお、半値幅は吸収極大 λ_{\max} における透過率 T が 25 % 以下となるように透明基板上に色素膜を形成したサンプルを作製し、このサンプルの吸収スペクトルを測定することにより求めたものである。例えば、図1の吸収スペクトルに従って説明すると、 λ_{\max} における透過率 T_1 と、さらに波長を長波長側に移行させた場合波長の移行に依存せず、ほぼ一定となる透過率 T_2 とを求め、 T_2 を基線（ベース）として T_1 までのボトムの深さの半分の幅 $\Delta\lambda$ を半値幅とする。サンプルの色素膜の厚さは、通常、50 ~ 150 nm 程度である。

【0083】なお、上記の n および k は、測定波長を各々 650 nm、780 nm として前記と同様にして求めたものである。

【0084】このような色素としては、特に式(III) [化6に掲載] で表されるフタロシアニン系色素であることが好ましい。

【0085】式(III) について記すと、式(III) において M は中心原子を表す。 M で表される中心原子としては、水素原子 (2H) または金属原子が挙げられる。このときの金属原子としては、周期表 1 ~ 14 族 (1A ~ 7A 族、8 族、1B ~ 4B 族) に属する金属原子等であってよく、具体的には Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、O

s、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb 等、特に Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Cd、Hg、Al、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb が挙げられる。このなかで、Al、Si、Ge、Sn、Cu、Pd、Ni、Fe、Co 等が好ましく、特に Cu、Pd、Ni、Fe、Co、V などが経時安定性の点で好ましい。

【0086】なお、これらの金属原子は、V 等のように、O が配位した VO 等の形であってもよく、さらには Si、Al、Ge、Co、Fe 等のように、金属原子の上下あるいは一方に、エーテル基、エステル基、ピリジンおよびその誘導体等の配位子がさらに配位した形であってもよい。

【0087】 $X_1 \sim X_4$ は、各々ハロゲン原子を表し、ハロゲン原子としては F、Cl、Br、I 等がある。特に Br、F であることが好ましい。

【0088】 p_1 、 p_2 、 p_3 および p_4 は各々 0 または 1 ~ 4 の整数であり、 $p_1 + p_2 + p_3 + p_4$ は 0 ~ 15 であり、好ましくは 0 ~ 10 である。

【0089】 $X_1 \sim X_4$ は、各々同一でも異なるものであってもよく、 p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 が各々 2 以上の整数であるとき、 X_1 同士、 X_2 同士、 X_3 同士、 X_4 同士は同一でも異なるものであってもよい。

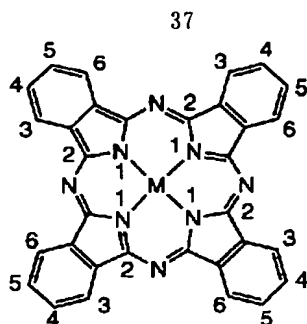
【0090】 $Y_1 \sim Y_4$ は各々酸素原子または硫黄原子を表し、特に酸素原子であることが好ましい。 $Y_1 \sim Y_4$ は通常同一であるが、異なるものであってもよい。 $Z_1 \sim Z_4$ は各々炭素原子数 4 以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

【0091】 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 は各々 0 または 1 ~ 4 の整数であり、これらは同時に 0 になることはなく、 $q_1 + q_2 + q_3 + q_4$ は 1 ~ 8 であり、好ましくは 2 ~ 6 である。

【0092】 $Y_1 \sim Y_4$ のフタロシアニン環に対する結合位置は、フタロシアニン環の 3 位および / または 6 位 (下記構造式参照) であることが好ましく、このような結合を少なくとも 1 個含むことが好ましい。

【0093】

[化22]



【0094】 $Z_1 \sim Z_4$ で表されるアルキル基としては炭素原子数4~16のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよいが、分岐を有するものが好ましい。また置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子(F、Cl、Br、I等、特に好ましくはF、Br等)などが挙げられる。このようなアルキル基の具体例としては、 $n-C_4H_9$ 、 $i-C_4H_9$ 、 $s-C_4H_9$ 、 $t-C_4H_9$ 、 $n-C_5H_{11}$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CCH_2-$ 、 $(C_2H_5)_2CH-$ 、 $C_2H_5C(CH_3)_2-$ 、 $n-C_3H_7CH(CH_3)-$ 、 $n-C_8H_{17}$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-$ 、 $n-C_3H_7CH(CH_3)CH_2-$ 、 $n-C_4H_9CH(CH_3)-$ 、 $n-C_7H_{15}$ 、 $[(CH_3)_2CH]_2-CH-$ 、 $n-C_4H_9CH(CH_3)CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CHCCH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2-$ 、 $n-C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$ 、 $n-C_3H_7-$ 、 $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $n-C_3H_7CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $n-C_{10}H_{21}$ 、 $(CH_3)_3CCH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $n-C_{11}H_{23}$ 、 $n-C_{12}H_{25}$ 、 $n-C_{13}H_{27}$ 、 $n-C_{14}H_{29}$ 、 $n-C_{15}H_{31}$ 、 $n-C_{16}H_{33}$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 、 $s-C_4F_9$ 、 $t-C_4F_9$ 等が挙げられる。

【0095】 $Z_1 \sim Z_4$ で表される脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられ、シクロヘキシル基等が好ましい。これらはさらに、置換基を有していてもよく、このような置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、エステル基、アシル基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホ基、スルフィノ基、アリールアゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が挙げられ、なかでも炭素原子数1~5のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -

ブチル基、 n -ペンチル基、 i -ペンチル基、 neo -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、1-メチルブチル基)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基)、アリール基(例えばフェニル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基)、ハロゲン原子(例えばF、Cl、Br、I、好ましくはF、Br)等が好ましい。これらの置換基の置換位置は、 $Y_1 \sim Y_4$ の結合位置の隣接位のうちのいずれか一方または両方であることが好ましく、このような置換を少なくとも1個含むことが好ましい。

【0096】 $Z_1 \sim Z_4$ で表される芳香族炭化水素基としては、単環であっても縮合環を有するものであってもよく、さらには置換基を有するものであってもよい。また総炭素原子数は6~20であることが好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基等が好ましい。これらは、さらに置換基を有していてもよく、このような置換基としては、脂環式炭化水素基のところで例示したものと同様のものを挙げることができ、好ましいものも同様である。また好ましい置換位置も同様であり、 $Y_1 \sim Y_4$ の結合位置のオルト位であることが好ましく、オルト置換を少なくとも1個含むことが好ましい。

【0097】 $Z_1 \sim Z_4$ で表される複素環基としては、単環であっても縮合環を有するものであってもよく、ヘテロ原子が酸素、窒素、硫黄等、特に酸素、窒素等であるものが好ましい。具体的には、ピリジル基、フラノン-イル基、ピラジリル基、ピラゾリル基、ピペリジノン-イル基、キノキサリル基、ピラノン-イル基、チオフェントリオン-イル基等が挙げられ、ピリジル基、2-フラノン-イル基等が好ましい。これらの複素環基は、さらに置換基を有していてもよく、置換基としては脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基のところで例示したものを挙げることができ、好ましいものも同様である。特に、 $Y_1 \sim Y_4$ の結合位置の隣接位に炭素原子が存在する場合、このような隣接位に置換基を有することが好ましい。

【0098】 $Z_1 \sim Z_4$ としては、特に脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が好ましく、さらにはシクロヘキシル基、フェニル基が好ましく、特に $Y_1 \sim Y_4$ の結合位置の少なくとも一方の隣接位に置換基(特に前記した好ましい置換基)を有するものが好ましい。

【0099】このようなフタロシアニン系色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。具体例は以下の式(III-1)の $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $X_{15} \sim X_{18}$ 、 $X_{19} \sim X_{22}$ 、 $X_{23} \sim X_{26}$ およびMを用いて示しており、 $X_{11} \sim X_{14}$ 等においてすべてHであるときはHで、また置換基であるときはそのもののみを示しHの表示は省略している。なお、フタロシアニン環における3

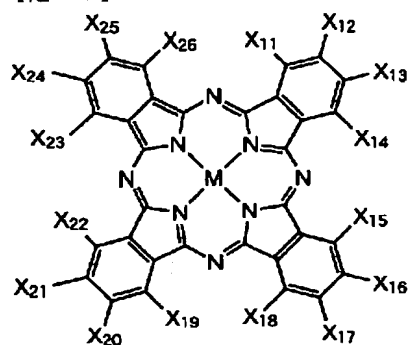
位と6位、4位と5位とは各々同等であり、これらにおいていずれか一方に置換基が存在するときは代表例を示しているにすぎない。

【 0 1 0 1 】

【 化 2 4 】

【 0 1 0 0 】

【 化 2 3 】



(III - 1)

M

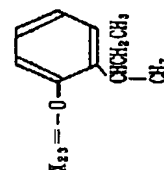
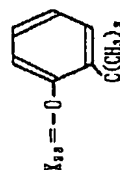
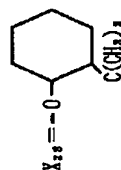
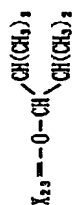
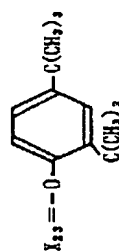
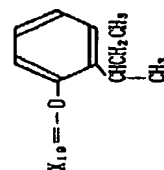
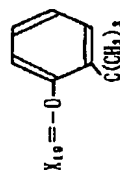
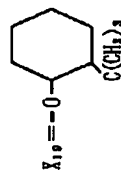
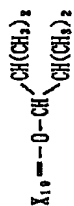
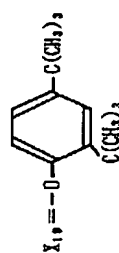
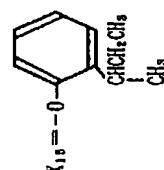
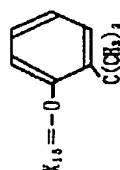
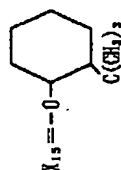
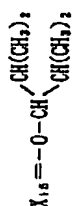
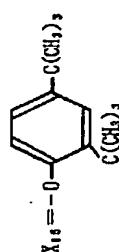
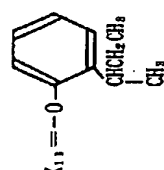
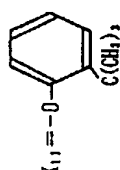
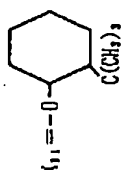
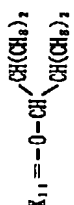
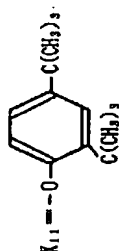
Cu

Pd

Cu

Cu

Cu

 $X_{25} \sim X_{26}$  $X_{19} \sim X_{22}$  $X_{15} \sim X_{18}$  $X_{11} \sim X_{14}$ 

色素塩

A-1

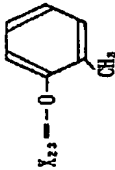
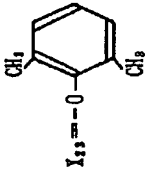
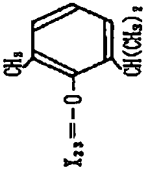
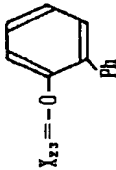
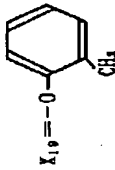
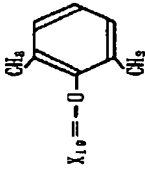
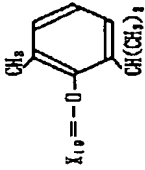
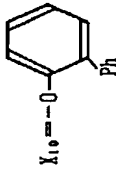
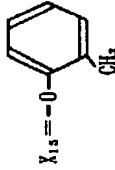
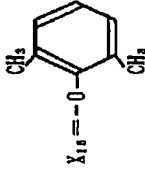
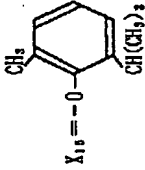
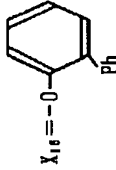
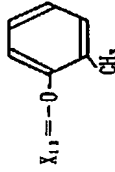
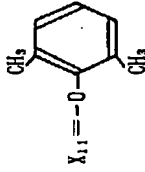
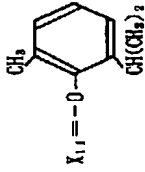
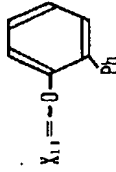
A-2

A-3

A-4

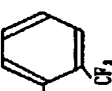
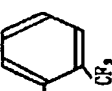
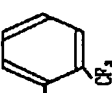
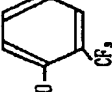
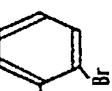
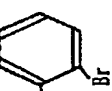
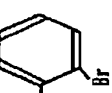
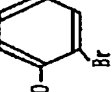
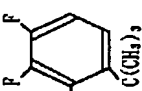
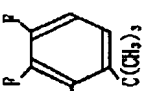
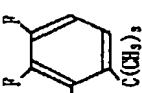
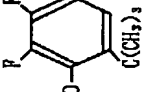
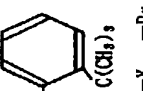
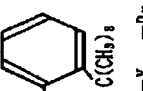
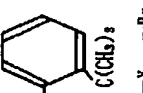
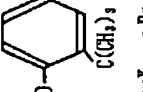
A-5

【 0 1 0 2 】

41				【化 2 5】	42
M	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
$\overline{X_{13} \sim X_{24}}$					
$\overline{X_{19} \sim X_{22}}$					
$\overline{X_{15} \sim X_{18}}$					
$\overline{X_{11} \sim X_{14}}$					
染料a	A-6	A-7	A-8	A-9	

【 0 1 0 3 】

【化 2 6】

<u>色料名</u>	<u>X₁₁ ~ X₁₄</u>	<u>X₁₀ ~ X₁₂</u>	<u>X₉ ~ X₁₁</u>	<u>X₁₀ ~ X₁₂</u>	<u>M</u>
A-10	 $X_{11} = -O-$	 $X_{10} = -O-$	 $X_9 = -O-$	 $X_8 = -O-$	43
A-11	 $X_{11} = -O-$	 $X_{10} = -O-$	 $X_9 = -O-$	 $X_8 = -O-$	Cu
A-12	 $X_{11} = -O-$	 $X_{10} = -O-$	 $X_9 = -O-$	 $X_8 = -O-$	Cu
A-13	 $X_{11} = -O-$	 $X_{10} = -O-$	 $X_9 = -O-$	 $X_8 = -O-$	Cu
	$X_{12} = X_{13} = X_{14} = Br$	$X_{10} = X_{11} = X_{12} = Br$	$X_{20} = X_{21} = X_{22} = Br$	$X_{23} = X_{24} = X_{25} = X_{26} = Br$	44

[0105]

色紫₀

$X_{11} \sim X_{14}$

$X_{15} \sim X_{18}$

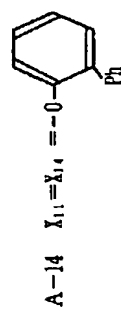
$X_{19} \sim X_{22}$

$X_{23} \sim X_{26}$

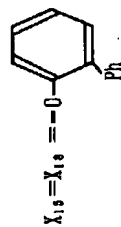
M

45

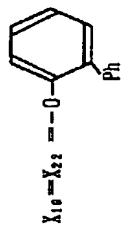
Cu



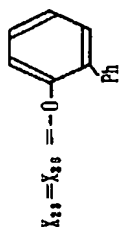
$X_{12} = X_{13} = F$



$X_{16} = X_{17} = F$

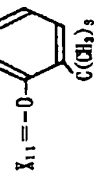


$X_{20} = X_{21} = F$

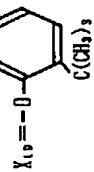


$X_{24} = X_{25} = F$

A-15



H



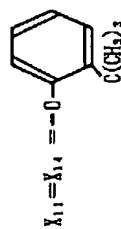
H

Cu

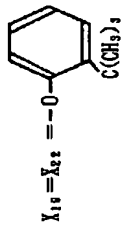
(24)

[化28]

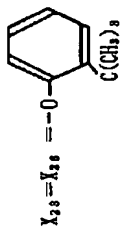
A-16



H

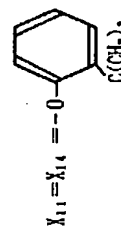


H

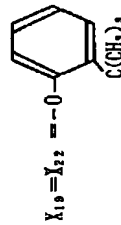


Cu

A-17



H



H



Cu

46

特開平9-323478

	47				48
M	Cu	Pd	Ni	Fe	
$X_{13} \sim X_{10}$					
$X_{19} \sim X_{22}$					
$X_{15} \sim X_{18}$					
$X_{11} \sim X_{14}$					
色素A	A-18	A-19	A-20	A-21	

【化29】

【 0 1 0 6 】

【 化 2 9 】

[0107]

色素化

$X_{11} \sim X_{14}$

$X_{13} \sim X_{12}$

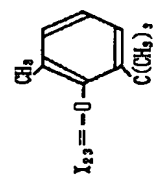
$X_{19} \sim X_{21}$

$X_{22} \sim X_{23}$

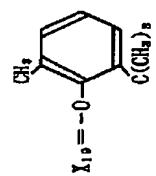
M

49

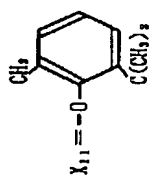
Co



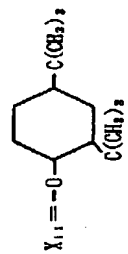
A-22



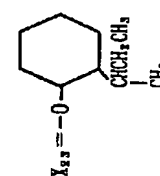
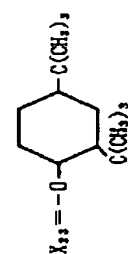
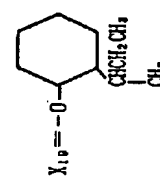
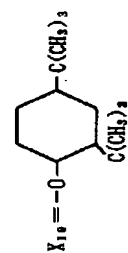
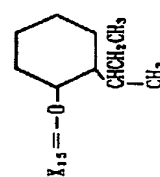
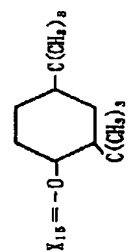
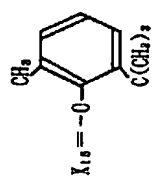
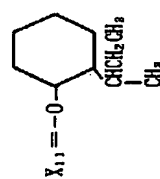
A-23



A-24

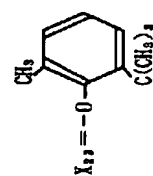


A-25

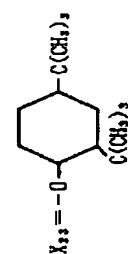


(26)

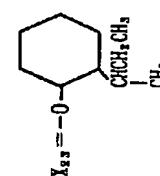
VO



Cu



Cu



特開平9-323478

50

[化30]

	51				52
M	Cu	Cu	Cu	Cu	
<u>X₂₂~X₂₃</u>					
<u>X₁₉~X₂₁</u>					
<u>X₁₂~X₁₈</u>					
<u>X₁₁~X₁₄</u>					
色素名	A-26	A-27	A-28	A-29	

【化 3 1】

【化 3 1】

【 0 1 0 8 】

[0109]

色素A

$X_{11} \sim X_{14}$

$X_{15} \sim X_{18}$

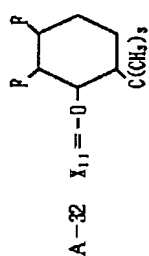
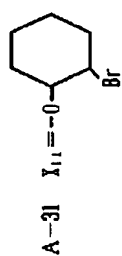
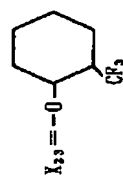
$X_{19} \sim X_{22}$

$X_{23} \sim X_{26}$

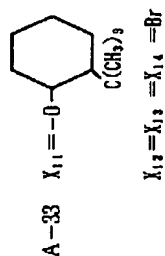
M

53

Cu



[化32]

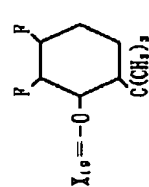
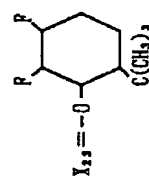
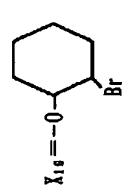
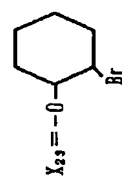
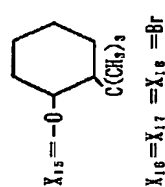
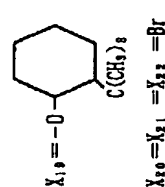
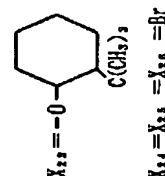


(28)

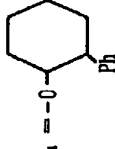
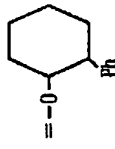
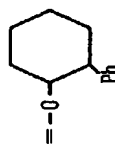
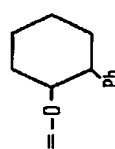
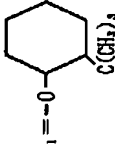

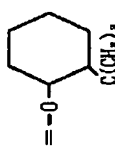

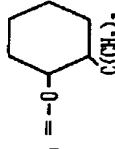

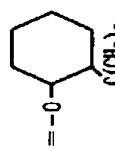
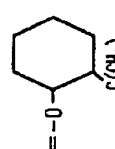
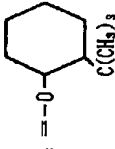

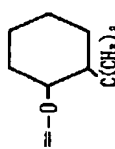

特開平9-323478

54

Cu



[0 1 1 0]

色素名	$\frac{X_{11} \sim X_{14}}{X_{11} \sim X_{14}}$	$\frac{X_{15} \sim X_{18}}{X_{15} \sim X_{18}}$	$\frac{X_{19} \sim X_{22}}{X_{19} \sim X_{22}}$	$\frac{X_{23} \sim X_{26}}{X_{23} \sim X_{26}}$	M
A-34	 $X_{11}=X_{14}$ $X_{12}=X_{13}$	 $X_{15}=X_{18}$ $X_{16}=X_{17}$	 $X_{19}=X_{22}$ $X_{20}=X_{21}$	 $X_{23}=X_{26}$ $X_{24}=X_{25}$	55 Cu
A-35	 $X_{11}=X_{14}$ $X_{12}=X_{13}$	 $X_{15}=X_{18}$ $X_{16}=X_{17}$	 $X_{19}=X_{22}$ $X_{20}=X_{21}$	 $X_{23}=X_{26}$ $X_{24}=X_{25}$	56 Cu
A-36	 $X_{11}=X_{14}$ $X_{12}=X_{13}$	 $X_{15}=X_{18}$ $X_{16}=X_{17}$	 $X_{19}=X_{22}$ $X_{20}=X_{21}$	 $X_{23}=X_{26}$ $X_{24}=X_{25}$	56 Cu
A-37	 $X_{11}=X_{14}$ $X_{12}=X_{13}$	 $X_{15}=X_{18}$ $X_{16}=X_{17}$	 $X_{19}=X_{22}$ $X_{20}=X_{21}$	 $X_{23}=X_{26}$ $X_{24}=X_{25}$	56 Cu

【0111】

色素化

$\overline{X_{11} \sim X_{14}}$

$\overline{X_{15} \sim X_{18}}$

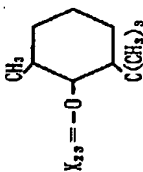
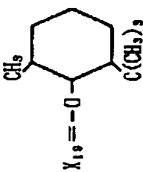
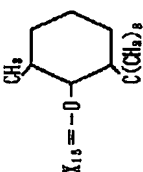
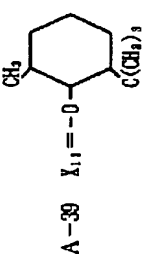
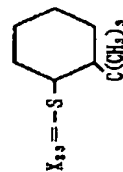
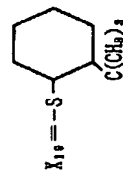
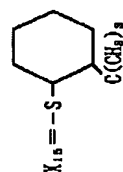
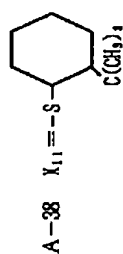
$\overline{X_{19} \sim X_{22}}$

$\overline{X_{23} \sim X_{26}}$

M

57

Cu



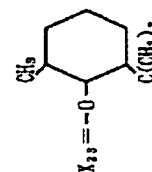
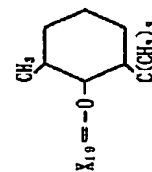
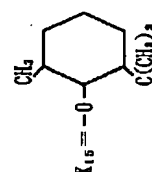
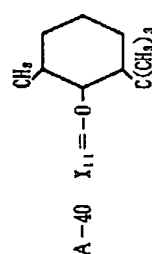
Pd

(30)

Ni

58

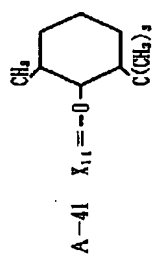
特開平 9 - 3 2 3 4 7 8



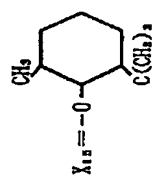
[0112]

色素配

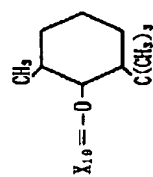
$X_{11} \sim X_{14}$



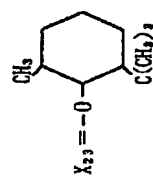
$X_{12} \sim X_{15}$



$X_{16} \sim X_{19}$



$X_{20} \sim X_{23}$



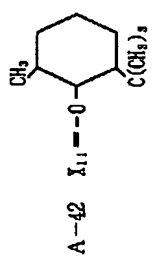
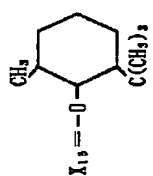
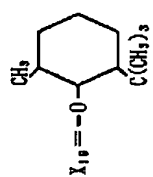
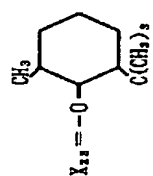
M

59

Fe

(31)

Co

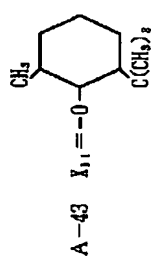
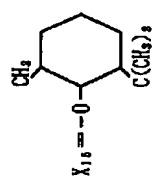
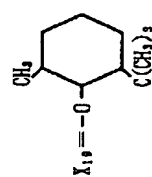
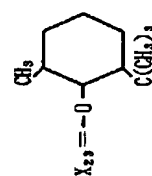


[化35]

VO

60

特開平9-323478



[0 1 1 3]

色素塩

$\overline{X_{11} \sim X_{14}}$

$\overline{X_{15} \sim X_{18}}$

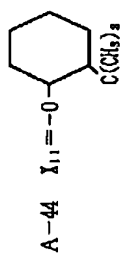
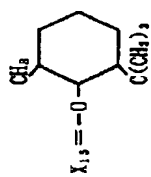
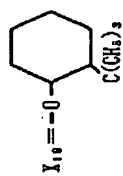
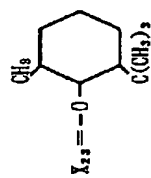
$\overline{X_{19} \sim X_{22}}$

$\overline{X_{23} \sim X_{26}}$

M

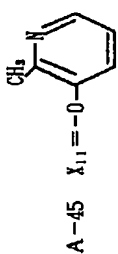
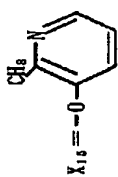
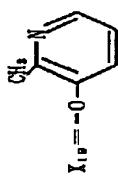
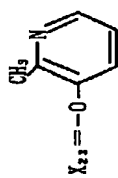
61

Cu



(3 2)

Cu

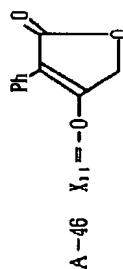
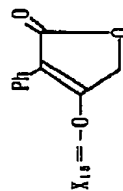
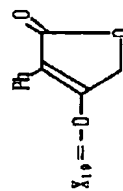
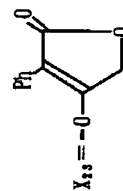


[化 3 6]

特開平 9 - 3 2 3 4 7 8

62

Cu



[0114]
[化37]

63

色票No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-47	$X_{11} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{15} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{19} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{23} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	Cu
A-48	$X_{11} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	$X_{15} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	$X_{19} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	$X_{23} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	Cu

(33)

特開平 9 - 3 2 3 4 7 8

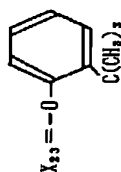
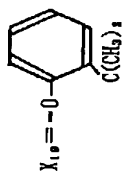
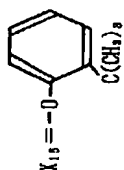
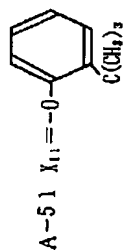
64

A-49	$X_{11} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$X_{15} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$X_{19} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$X_{23} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	Ni
A-50	$X_{11} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{15} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{19} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	$X_{23} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	Cu

M

65

8

X₂₃ ~ X₂₂X₁₉ ~ X₂₂X₁₅ ~ X₁₂X₁₁ ~ X₁₄色素塩

A-51

【0115】これらのフタロシアニン系色素は、特開昭63-313760号、特開昭63-301261号、EP675489号等に記載の方法を参照して合成することができる。

【0116】これらの色素の融点 (mp) は60~40℃である

【0117】これらのフタロシアニン系色素の780nmにおけるnおよびkを表1、表2に示す。これらのnおよびkは、色素膜の厚さを80nmとして求めたものである。また、前述のようにして色素薄膜の吸収スペクトルの半値幅を求めたが、これらの結果およびλ_{max} (薄膜) も併記する。

【0118】

【表3】

色素No.	n (780nm)	k	λ_{max}/nm (吸収スペクトル)	半値幅/nm
A-1	2. 2	0. 08	724	130
A-2	2. 3	0. 05	715	140
A-3	2. 4	0. 10	725	125
A-4	2. 3	0. 10	724	130
A-5	2. 3	0. 11	724	125
A-6	2. 4	0. 10	725	130
A-7	2. 3	0. 09	723	120
A-8	2. 2	0. 10	725	140
A-9	2. 2	0. 10	723	120
A-10	2. 3	0. 11	723	130
A-11	2. 2	0. 11	723	125
A-12	2. 1	0. 10	726	125
A-13	2. 2	0. 10	727	125
A-14	2. 2	0. 10	725	125
A-15	2. 2	0. 11	723	130
A-16	2. 3	0. 12	725	130
A-17	2. 3	0. 10	723	125
A-18	2. 3	0. 09	725	125
A-19	2. 2	0. 05	715	130
A-20	2. 2	0. 08	720	130
A-21	2. 2	0. 07	718	135
A-22	2. 2	0. 08	720	140
A-23	2. 2	0. 13	730	120
A-24	2. 2	0. 11	725	125
A-25	2. 2	0. 10	726	125

【0119】

【表4】

色素No.	n (780nm)	k	λ_{max}/nm (吸収スペクトル)	半値幅/nm
A-26	2.3	0.09	725	130
A-27	2.3	0.09	720	135
A-28	2.4	0.09	725	130
A-29	2.3	0.10	720	125
A-30	2.4	0.11	723	125
A-31	2.3	0.10	721	125
A-32	2.2	0.11	722	130
A-33	2.3	0.10	724	125
A-34	2.4	0.10	725	130
A-35	2.4	0.10	721	125
A-36	2.4	0.10	722	135
A-37	2.3	0.09	725	140
A-38	2.3	0.09	725	135
A-39	2.3	0.07	715	135
A-40	2.3	0.08	720	135
A-41	2.3	0.08	720	125
A-42	2.3	0.08	720	135
A-43	2.2	0.09	728	140
A-44	2.2	0.09	728	140
A-45	2.2	0.09	726	135
A-46	2.2	0.10	727	140
A-47	2.2	0.09	723	130
A-48	2.2	0.10	725	135
A-49	2.3	0.08	718	140
A-50	2.2	0.10	726	125
A-51	2.1	0.07	718	130

これらの色素は1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0120】本発明に用いられる塗布溶媒として、具体的には、アルコール系（ケトアルコール系、エチレングリコールモノアルキルエーテル系等のアルコキシアルコール系を含む。）、脂肪族炭化水素系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系等から適宜選択すればよい。

【0121】このなかで、アルコール系、脂肪族炭化水素系などが好ましい。アルコール系のなかでは、アルコキシアルコール系、ケトアルコール系などが好ましい。アルコキシアルコール系は、アルコキシ部分の炭素原子数が1～4であることが好ましく、かつアルコール部分の炭素原子数が1～5、さらには2～5であることが好ましく、総炭素原子数が3～7であることが好ましい。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル

（メチルセロソルブ）やエチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ、エトキシエタノールともいう）やブチルセロソルブ、2-イソプロポキシ-1-エタノール等のエチレングリコールモノアルキルエーテ

ル（セロソルブ）系や1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、1-エトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。ケトアルコール系としてはジアセトンアルコール等が挙げられる。さらには2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールも用いることができる。

【0122】脂肪族炭化水素系としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロオクタン、ジメチルシクロヘキサン、n-オクタン、iso-プロピルシクロヘキサン、t-ブチルシクロヘキサンなどが好ましく、なかでもエチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどが好ましい。

【0123】また、ケトン系としてはシクロヘキサノンなどが挙げられる。

【0124】本発明では、特にエチレングリコールモノアルキルエーテル系等のアルコキシアルコール系が好ましく、なかでもエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-

2-ブタノール等が好ましく、さらにはこれらの混合溶媒も好ましく、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルと1-メトキシ-2-ブタノールの組合せのようなものが挙げられる。

【0125】なお、金属含有アゾ系化合物やトリメチンシアニン系色素、これらと併用するフタロシアニン系色素等の色素は、2種以上を併用して、前記の各n、kを満足するようにしてもよい。

【0126】2波長の記録、再生を目的とする光記録媒体の記録層を2種類またはそれ以上の混合系で用いる場合、本発明の金属含有アゾ系化合物やトリメチンシアニン系色素とフタロシアニン系色素等の他の色素との比率は、本発明の金属含有アゾ系化合物、またはこれとトリメチンシアニン系色素／他の色素のモル比が90／10～10／90であることが好ましい。

【0127】したがって、このような混合タイプの記録層は、このような色素を所定の比率で含有する塗布液を用いて塗設すればよい。

【0128】また、2波長の記録、再生を目的とする場合、本発明の金属含有アゾ系化合物、またはこれとトリメチンシアニン系色素の層と他の色素の層とを積層した記録層としてもよい。積層順については適宜選択すればよく、通常、1層当たりの厚さは20～250nm程度とすればよい。このような積層タイプの記録層は、各色素を含有する塗布液をそれぞれ用いて塗設すればよい。

【0129】このような積層タイプの記録層で2層構成とする場合、基板側に式(I)の金属含有アゾ系化合物、またはこれとトリメチンシアニン系色素を含有する短波長対応の記録層下層(第1の記録層)を設け、その上に式(II)のフタロシアニン系色素を含有する780nm対応の記録層上層(第2の記録層)を設けることが好ましい。この場合、記録層下層を記録層上層に比べ薄くすることが好ましく、記録層下層と上層との厚さの比は下層／上層が1／10～1／1となるようにすることが好ましい。

【0130】このような2波長対応の、あるいは短波長対応の記録層を基板上に有する光記録ディスクとして、図2には、その一構成例が示されている。図2は、部分断面図である。図2に示される光記録ディスク1は、記録層上に反射層を密着して有するCD規格に対応した再生が可能な密着型光記録ディスクである。図示のように、光記録ディスク1は、基板2表面に本発明の金属含有アゾ系化合物の色素を含有する記録層3を有し、記録層3に密着して、反射層4、保護膜5を有する。

【0131】記録層3は、前記の混合タイプあるいは積層タイプとした2波長対応型、金属含有アゾ系化合物やこれとトリメチンシアニン系色素を主成分とした短波長対応型のものである。

【0132】基板2は、ディスク状のものであり、基板2の裏面側からの記録および再生を可能とするために、

記録光および再生光(波長500～900nm程度、とりわけ波長500～700nm程度、さらには波長630～690nm程度、なかでも波長635～680nm程度のレーザー光および波長680～900nm程度のレーザー光、なかでも波長680～780nm程度のレーザー光や波長770～900nm程度、とりわけ770～830nm程度の半導体レーザー光、特に650nmおよび780nm)に対し、実質的に透明(好ましくは透過率88%以上)な樹脂あるいはガラスを用いて形成するのがよい。また、大きさは、直径64～200mm程度、厚さ1.2mm程度のものとする。

【0133】基板2の記録層3形成面には、図2に示すように、トラッキング用のグループ23が形成される。グループ23は、スパイラル状の連続型グループであることが好ましく、深さは0.1～0.25μm、幅は混合タイプ、短波長対応型では0.35～0.60μm、積層タイプでは0.35～0.80μm、グループピッチは1.5～1.7μmであることが好ましい。グループをこのような構成とすることにより、グループの反射レベルを下げることなく、良好なトラッキング信号を得ることができる。特にグループ幅を0.35～0.80μm、あるいは0.35～0.60μmに規制することは重要であり、グループ幅を0.35μm未満とすると、十分な大きさのトラッキング信号が得られにくく、記録時のトラッキングのわずかなオフセットによって、ジッターが大きくなりやすい。またグループ幅が大きくなると波形ひずみが生じやすくなる。

【0134】基板2は、材質的には、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX、ポリスチレン系樹脂等の各種熱可塑性樹脂が好適である。そして、このような樹脂を用いて射出成形等の公知の方法に従って製造することができる。グループ23は、基板2の成形時に形成することが好ましい。なお、基板2製造後に2P法等によりグループ23を有する樹脂層を形成してもよい。また、場合によってはガラス基板を用いてもよい。

【0135】図2に示されるように、基板2に設けられる記録層3は、前記の色素含有塗布液を用い、前記のように、好ましくはスピンコート法により形成されたものである。スピンコートは通常の条件に従い、内周から外周にかけて、回転数を500～5000rpmの間で調整するなどして行えばよい。

【0136】このようにして形成される記録層3の厚さは、混合タイプ、短波長対応型では、乾燥膜厚で、500～3000Å(50～300nm)とすることが好ましい。この範囲外では反射率が低下して、CD規格に対応した再生を行うことが難しくなる。この際、グループ23内の記録トラック内の記録層3の膜厚を1000Å(100nm)以上、特に1300～3000Å(130～300nm)とすると、変調度がきわめて大きくなる。

【0137】また、積層タイプでは、前記したとおり、乾燥膜厚で、各々200～2500Å（20～250nm）とすることが好ましい。これにより良好な再生を行うことができる。またグループ23内の記録トラック内の記録層3の膜厚は500Å（50nm）以上、特に500～800Å（50～80nm）とすることが好ましい。さらに、前記のとおり、2層構成とし、下層に本発明の金属含有アゾ系化合物の色素を含有させるときには、上下層の膜厚を前記のようにすることによって、CD-R IIとしたとき、780nmでの記録・再生を良好に行うことができる。

【0138】このようにして形成される記録層3は、2波長対応型の色素混合タイプの記録層であるときは、650nmにおいて $n=1.8\sim2.6$ 、 $k=0.02\sim0.20$ 、780nmにおいて $n=1.8\sim2.6$ 、 $k=0.02\sim0.30$ であることが好ましい。また、2波長対応型の積層タイプの記録層であるとき、650nmにおいて、 $n=1.8\sim2.6$ 、 $k=0.02\sim0.20$ 、780nmにおいて $n=1.8\sim2.6$ 、 $k=0.02\sim0.15$ であることが好ましい。このように n 、 k を規制することによって、2波長で良好な記録、再生が行える。特に780nm程度の従来波長ではオレンジブック規格に対応した記録、再生が行える。

【0139】また、650nm程度の短波長対応型のものであるとき、その記録光および再生光波長における消費係数（複素屈折率の虚部） k は、 $0\sim0.20$ であることが好ましい。 k が 0.20 を超えると、十分な反射率が得られない。また、記録層3の屈折率（複素屈折率の実部） n は、 1.8 以上であることが好ましい。 n が 1.8 未満では信号の変調度が小さすぎる。 n の上限には特に制限はないが、色素化合物の合成上の都合等から通常 2.6 程度である。

【0140】なお、記録層の n および k は、所定の透明基板上に記録層を例えば40～100nm程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定用サンプルを作製し、次いで、この測定用サンプルの基板を通しての反射率あるいは記録層側からの反射率を測定することによって求める。この場合、反射率は、記録再生光波長を用いて鏡面反射（ 5° 程度）にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。そして、これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168～178に準じ、 n 、 k を算出すればよい。

【0141】なお、このような記録層の n および k は、用いる色素に応じ、各色素の前記した n および k に対応した値になる。

【0142】図2に示されるように、記録層3上には、直接密着して反射層4が設層される。反射層4としては、Au、Cu、Al、AgCu等の高反射率金属ないし合金を用いるのがよい。反射層4の厚さは500Å以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設層

すればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、1200Å程度以下であることが好ましい。これにより、反射層4単独での反射率は、90%以上、媒体の未記録部の基板を通しての反射率は十分であり、2波長対応型のものの780nm程度の従来波長では60%以上、特に70%以上が得られる。

【0143】図2に示されるように、反射層4上には、保護膜5が設層される。保護膜5は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、 $0.5\sim100\mu\text{m}$ 程度の厚さに設層すればよい。保護膜5は、層状であってもシート状であってもよい。保護膜5は、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等の通常の方法により形成すればよい。

【0144】このような構成の光記録ディスク1に記録ないし追記を行うには、例えば650nmあるいは780nmの記録光を、基板2を通してパルス状に照射し、照射部の光反射率を変化させる。なお、記録光を照射すると、記録層3が光を吸収して発熱し、同時に基板2も加熱される。この結果、基板2と記録層3との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層3と基板2との界面に圧力が加わり、グループの底面や側壁を変形させることがある。

【0145】また、本発明の金属含有アゾ系化合物は、これ単独であるいはトリメチンシアニン系色素とともに、635nm程度の短波長で記録・再生を行う追記型デジタルビデオディスク（DVD-R）の記録層に用いることができる。

【0146】図3にはその構成例が示されている。図3は部分断面図である。

【0147】図3で示されるように光記録ディスク10は、DVD規格に対応した光記録ディスクであり、光記録ディスク1と同様な構造のディスクを保護膜15および保護膜25同士を接着剤で、貼り合わせて形成する。ここで、接着剤は熱硬化性樹脂などを用いればよく、接着剤層50の厚さは、 $10\sim200\mu\text{m}$ 程度である。この場合の基板（通常、ポリカーボネート樹脂）一枚当たりの厚さは 0.6mm であり、グループ123を有するこの基板12上に図2と同様の記録層13、反射層14、保護膜15を順次形成し、一方グループ223を有する基板22上に同様に記録層23、反射層24、保護膜25を形成し、上述のように貼り合わされて得られるものである。

【0148】このものの基板は前記したCDのものに準じるが、グループの深さは600～2000Å、幅 $0.2\sim0.5\mu\text{m}$ 、グループピッチは $0.6\sim1.0\mu\text{m}$ である。

【0149】また記録層の厚さは500～3000Åであり、635nmにおける複素屈折率は $n=1.8\sim2.6$ 、 $k=0.02\sim0.20$ である。

10

20

30

40

50

【0150】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0151】実施例1

金属含有アゾ系化合物No. 1-1を記録層用の色素として光記録ディスクを作製した。まず、ブリググループ（深さ0.08 μ m、幅0.36 μ m、グループピッチ0.8 μ m）を有する直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂基板上に、スピコート法により色素を含有する記録層を2000Å（200nm）の厚さに形成した。この場合の塗布液として、2wt%の2-エトキシエタノール溶液を用いた。次に、この記録層にAu反射層を850Åの厚さにスパッタ法により形成し、さらに紫外線硬化型のアクリル樹脂の透明な保護膜（膜厚5 μ m）を形成し、保護膜を内側にして接着剤を用いて貼り合わせた（図3参照）。

【0152】このようにして作製した光記録ディスクのディスクサンプルNo. 1に対し、レーザー（発振波長635nm）を使用して、線速2.6m/秒で記録・再生を行い、最適記録パワー（P0）、モジュレーション（I11Mod）20、反射率（Rtop）を測定した。

【0153】また、8万ルクスのキセノンランプ（島津社製キセノンフェードメーター）を200時間照射し、モジュレーション（I11Mod）、反射率（Rtop）の照射後の変化を測定した。

【0154】結果を以下に示す。

	初期値	照射後
Rtop	70%	70%
I11Mod	64%	64%
P0	7.0mW	

【0155】ディスクサンプルNo. 1は、DVDとして十分良好な特性をもち、かつ光安定性に優れることがわかった。

【0156】実施例2

実施例1において、金属含有アゾ系化合物No. 1-1のかわりに金属含有アゾ系化合物No. 1-29を用いるほかは同様にして光記録ディスクサンプルNo. 2を作製し、同様に特性を評価したところ、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

【0157】実施例3

光記録層用色素として金属含有アゾ系化合物No. 1-1とトリメチンシアニン系色素B-24を重量比で1:1に混合したものを用いる以外は、実施例1と同様にして光記録ディスクのディスクサンプルNo. 3を形成し、記録・再生を行った。

【0158】結果を以下に示す。

	初期値	照射後
Rtop	75%	75%
I11Mod	67%	67%
P0	6.8mW	

【0159】ディスクサンプルNo. 3は、DVDとして十分良好な特性をもち、かつ光安定性に優れることがわかった。また、本発明の金属含有アゾ系化合物を用いることにより、シアニン系色素の光劣化が改善されることがわかった。

【0160】実施例4

実施例3において、光記録層用色素として金属含有アゾ系化合物No. 1-1とトリメチンシアニン系色素B-26、B-28またはB-30とを用いる以外は同様にして3種の光記録ディスクサンプルNo. 41、42、43を作製し、同様に特性を評価したところ、実施例3と同様の良好な結果が得られた。

【0161】実施例5

光記録層用色素として金属含有アゾ系化合物No. 1-1とトリメチンシアニン系色素B-5とを用い、これらを重量比で化合物No. 1-1:シアニン系色素=7:3に混合したものを用い、塗布溶媒を2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）と1-メトキシ-2-ブタノールの1:1（重量比）にかえた混合溶媒の2wt%溶液を使用する以外は、実施例1と同様にして光記録ディスクのディスクサンプルNo. 5を形成し、記録・再生を行った。

【0162】結果を以下に示す。

	初期値	照射後
Rtop	74%	74%
I11Mod	66%	66%
P0	6.4mW	

【0163】ディスクサンプルNo. 5は、DVDとして十分良好な特性をもち、かつ光安定性に優れることがわかった。また、本発明の金属含有アゾ系化合物を用いることにより、シアニン系色素の光劣化が改善されることがわかった。

【0164】実施例6

実施例5において、光記録層用色素として金属含有アゾ系化合物No. 1-1とトリメチンシアニン系色素B-4、B-6、B-9、B-10、B-11またはB-12とを用いる以外は同様にして6種の光記録ディスクサンプルNo. 61~66を作製し、同様に特性を評価したところ、実施例5と同様の良好な結果が得られた。

【0165】実施例7

光記録層用色素として、金属含有アゾ系化合物No. 1-1とフタロシアニン系色素A-3を重量比1:1で混合したものを用い、ブリググループ（深さ0.14 μ m、幅0.50 μ m、グループピッチ1.6 μ m）を有する直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板上に、スピコート法により色素を含有する記録層を2

0 0 0 A (2 0 0 nm) の厚さに形成した。この場合の塗布液として、2 wt% の 2-エトキシエタノール溶液を用いた。次に、この記録層に Au 反射膜を 8 5 0 A の厚さにスパッタ法により形成し、さらに紫外線硬化型のアクリル樹脂の透明な保護膜 (膜厚 5 μm) を形成しディスクを形成した (図 2 参照)。

【0 1 6 6】化合物 No. 1-1 は、膜厚 5 0 nm の薄膜サンプルを用いたときの λ_{max} が 6 1 0 nm であり、前記の方法で求めた 6 5 0 nm における n および k は $n = 2.10$ 、 $k = 0.040$ であった。

【0 1 6 7】また色素 A-3 は、色素膜厚 8 0 nm の薄膜サンプルにおいて $\lambda_{max} = 7 2 5$ nm、半値幅 1 2 5 nm、 $n = 2.4$ 、 $k = 0.10$ であった。

【0 1 6 8】このようにして作製した光記録ディスクのディスクサンプル No. 7 に対し、レーザー (発振波長 7 8 0 nm) を使用して、線速 1. 2 m/秒で記録を行い、レーザー (発振波長 7 8 0 nm) とレーザー (発振波長 6 5 0 nm) で再生を行い、最適記録パワー (P0)、モジュレーション (I11Mod)、反射率 (Rtop) を測定した。

【0 1 6 9】また、8 万ルクスのキセノンランプ (島津社製キセノンフェードメーター) を 2 0 0 時間照射し、モジュレーション (I11Mod)、反射率 (Rtop) の照射後の変化を測定した。

【0 1 7 0】結果を以下に示す。

【0 1 7 1】

発振波長 7 8 0 nm のレーザーでの評価

	初期値	照射後
Rtop	7 5 %	7 5 %
I11Mod	6 6 %	6 6 %
P0	7. 0 mW	

発振波長 6 5 0 nm のレーザーでの評価

	初期値	照射後
Rtop	3 0 %	3 0 %
I11Mod	6 2 %	6 2 %

【0 1 7 2】ディスクサンプル No. 7 は CD-R II として十分良好な特性をもち、かつ光安定性に優れることがわかった。

【0 1 7 3】実施例 8

光記録層用色素として、金属含有アゾ系化合物 No. 1-1 とシアニン系色素 B-5 とフタロシアニン系色素 A-3 とを用い、これらを重量比で化合物 No. 1-1 : シアニン系色素 B-5 : フタロシアニン系色素 A-3 = 2 : 1 : 2 で混合した色素を用い、塗布溶媒を 2-エトキシエタノール (エチルセロソルブ) と 1-メトキシー-2-ブタノールの 1 : 1 (重量比) の混合溶媒にかえた 2. 2 5 wt% 溶液を使用する以外は、実施例 7 と全く同様にして、ディスクサンプル No. 8 を形成し、レーザー (発振波長 7 8 0 nm) を使用して、線速 1. 2 m/秒で記録を行い、レーザー (発振波長 7 8 0 nm) とレーザー (発振

波長 6 5 0 nm) で再生を行い、最適記録パワー (P0)、モジュレーション (I11Mod)、反射率 (Rtop) を測定した。

【0 1 7 4】また、8 万ルクスのキセノンランプ (島津社製キセノンフェードメーター) を 2 0 0 時間照射し、モジュレーション (I11Mod)、反射率 (Rtop) の照射後の変化を測定した。

【0 1 7 5】結果を以下に示す。

発振波長 7 8 0 nm のレーザーでの評価

	初期値	照射後
Rtop	7 5 %	7 5 %
I11Mod	6 6 %	6 6 %
P0	6. 8 mW	

発振波長 6 5 0 nm のレーザーでの評価

	初期値	照射後
Rtop	3 3 %	3 3 %
I11Mod	6 3 %	6 3 %

【0 1 7 6】なお、上記のシアニン系色素 B-5 は膜厚 8 0 nm の薄膜サンプルを用いたときの λ_{max} が 6 1 1 nm であり、前記の方法で求めた 6 5 0 nm における n および k は $n = 2.45$ 、 $k = 0.09$ であった。

【0 1 7 7】ディスクサンプル No. 8 は、CD-R II として十分良好な特性をもち、かつ光安定性に優れることがわかった。また、本発明の金属含有アゾ系化合物を用いることにより、シアニン系色素の光劣化が改善されることがわかった。

【0 1 7 8】実施例 9

光記録層用色素として、金属含有アゾ系化合物 No. 1-2 とシアニン系色素 B-5 とフタロシアニン系色素 A-3 とを用い、これらを重量比で化合物 No. 1-2 : シアニン系色素 B-5 : フタロシアニン系色素 A-3 = 1 : 1 : 2 で混合した色素を用いる以外は、実施例 8 と全く同様にして、ディスクサンプル No. 9 を形成し、レーザー (発振波長 7 8 0 nm) を使用して、線速 1. 2 m/秒で記録を行い、レーザー (発振波長 7 8 0 nm) とレーザー (発振波長 6 5 0 nm) で再生を行い、最適記録パワー (P0)、モジュレーション (I11Mod)、反射率 (Rtop) を測定した。

【0 1 7 9】また、8 万ルクスのキセノンランプ (島津社製キセノンフェードメーター) を 2 0 0 時間照射し、モジュレーション (I11Mod)、反射率 (Rtop) の照射後の変化を測定した。

【0 1 8 0】結果を以下に示す。

79

発振波長 780nm のレーザーでの評価

	初期値	照射後
R _{top}	74%	74%
I _{11Mod}	65%	65%
P ₀	7.2mW	

発振波長 650nm のレーザーでの評価

	初期値	照射後
R _{top}	31%	31%
I _{11Mod}	63%	63%

【0181】なお、上記の化合物No. 1-2は膜厚50nmの薄膜サンプルを用いたときの λ_{max} が600nmであり、前記の方法で求めた650nmにおけるnおよびkは $n=2.10$ 、 $k=0.05$ であった。

【0182】ディスクサンプルNo. 9は、CD-RIIとして十分良好な特性をもち、かつ光安定性に優れることがわかった。また、本発明の金属含有アゾ系化合物を用いることにより、シアニン系色素の光劣化が改善されることがわかった。

【0183】実施例10

実施例8において、光記録層用色素として、金属含有アゾ系化合物No. 1-1とシアニン系色素B-5とフタロシアニン系色素A-3とを用い、これらを重量比で化合物No. 1-1：シアニン系色素B-5：フタロシアニン系色素A-3=2：1：6で混合した色素を用い、これらの混合色素の2.25wt%の2-エトキシエタノールと1-メトキシ-2-ブタノール（重量比1：1）との混合溶媒の溶液を用いる以外は同様に光記録ディスクサンプルNo. 10を作製し、同様に特性を評価したところ、実施例8と同様の良好な結果が得られた。

【0184】実施例11

実施例8において、光記録層用色素として、金属含有アゾ系化合物No. 1-1とシアニン系色素B-11とフタロシアニン系色素A-3とを用い、これらを重量比で化合物No. 1-1：シアニン系色素B-11：フタロシアニン系色素A-3=2：1：2で混合した色素を用いる以外は同様に光記録ディスクサンプルNo. 11を作製し、実施例8と同様に特性を評価したところ、実施例8と同様の良好な結果が得られた。なお、シアニン系色素B-11は膜厚80nmの薄膜サンプルを用いたときの λ_{max} が611nmであり、前記方法で求めた650nmにおけるnおよびkは $n=2.40$ 、 $k=0.11$ であった。

【0185】また、シアニン系色素B-11はアルコキシアルキル基を有する化合物であるため、シアニン系色素B-5に比べ、溶解性がより良好であり、塗膜性状がより良好であった。

【0186】実施例12

実施例10において、光記録層用色素として、金属含有アゾ系化合物No. 1-1とシアニン系色素B-9とフタロシアニン系色素A-3とを用い、これらを重量比で化

80

合物No. 1-1：シアニン系色素B-9：フタロシアニン系色素A-3=2：1：2で混合した色素を用いる以外は同様に光記録ディスクサンプルNo. 12を作製し、実施例8と同様に特性を評価したところ、実施例8と同様の良好な結果が得られた。なお、シアニン系色素B-9は膜厚80nmの薄膜サンプルを用いたときの λ_{max} が613nmであり、前記の方法で求めた650nmにおけるnおよびkは $n=2.40$ 、 $k=0.12$ であった。

【0187】また、シアニン系色素B-9はアルコキシアルキル基を有する化合物であるため、シアニン系色素B-5に比べ溶解性が良好であり、塗膜性状がより良好であった。

【0188】実施例13

実施例10において、光記録層用色素として、金属含有アゾ系化合物No. 1-1とシアニン系色素B-2とフタロシアニン系色素A-3とを用い、これらを重量比で化合物No. 1-1：シアニン系色素B-2：フタロシアニン系色素A-3=2：1：2で混合した色素を用いる以外は同様に光記録ディスクサンプルNo. 13を作製し、実施例8と同様に特性を評価したところ、実施例8と同様の良好な結果が得られた。

【0189】なお、上記のシアニン系色素B-2は膜厚80nmの薄膜サンプルを用いたときの λ_{max} が610nmであり、前記の方法で求めた650nmにおけるnおよびkは $n=2.5$ 、 $k=0.08$ であった。

【0190】実施例14

実施例8において、光記録層用色素として、金属含有アゾ系化合物No. 1-29とシアニン系色素B-5とフタロシアニン系色素A-3、A-28とを用い、これらを重量比で化合物No. 1-29：シアニン系色素B-5：フタロシアニン系色素A-3：フタロシアニン系色素A-28=2：1：1：1で混合した色素を用い、これらの混合色素の2.25wt%の2-エトキシエタノール溶液を用いる以外は同様に光記録ディスクサンプルNo. 14を作製し、同様に特性を評価したところ、実施例8と同様の良好な結果が得られた。

【0191】なお、化合物No. 1-29は膜厚50nmの λ_{max} が615nmであり、前記の方法で求めた650nmにおけるnおよびkは $n=2.05$ 、 $k=0.040$ であった。また、色素A-28は膜厚80nmの薄膜サンプルにおいて $\lambda_{max}=725nm$ 、半値幅130nm、 $n=2.4$ 、 $k=0.09$ であった。

【0192】実施例15

実施例8において、混合タイプのかわりに積層タイプの記録層とするほかは同様に光記録ディスクを作製した。

【0193】基板上に金属含有アゾ系化合物No. 1-1とシアニン系色素B-5とを重量比で1：1で混合した0.6wt%の2-エトキシエタノール溶液をスピコー

ト法によって塗布し、60℃で3時間乾燥して500Åの厚さの記録層下層を設層した。

【0194】この記録層下層上にフタロシアニン系色素A-44の2.0wt%のエチルシクロヘキサン溶液をスピコート法によって塗布し、60℃で3時間乾燥して1000Åの厚さの記録層上層を設層した。

【0195】このような2層構成の記録層上に、Au反射層を850Åの厚さにスパッタ法により形成し、さらに保護膜として、紫外線硬化型のアクリル樹脂を5μmの厚さに形成した。

【0196】なお、フタロシアニン系色素A-44は膜厚80nmの薄膜サンプルの測定値で $\lambda_{\max} = 728\text{nm}$ 、半値幅140nm、 $n = 2.2$ 、 $k = 0.09$ であった。

【0197】このようにしてディスクサンプルNo. 15を作製した。

【0198】このディスクサンプルNo. 15に対し、レーザー（発振波長780nm）を使用して、線速1.2m/秒で記録を行い、レーザー（発振波長780nm）とレーザー（発振波長650nm）で再生を行い、最適記録パワー（P0）、モジュレーション（I11Mod）、反射率（Rtop）を測定した。

【0199】また、8万ルクスのキセノンランプ（島津社製キセノンフェードメーター）を200時間照射し、モジュレーション（I11Mod）、反射率（Rtop）の照射後の変化を測定した。

【0200】結果を以下に示す。

発振波長780nmのレーザーでの評価

	初期値	照射後
Rtop	74%	74%
I11Mod	66%	66%
P0	7.0mW	

発振波長650nmのレーザーでの評価

	初期値	照射後
Rtop	30%	30%
I11Mod	62%	62%

【0201】ディスクサンプルNo. 15は、CD-R IIとして十分良好な特性をもち、かつ光安定性に優れることがわかった。また、本発明の金属含有アゾ系化合物を用いることにより、シアニン系色素の光劣化が改善されることがわかった。

【0202】比較例1

光記録層用色素として、以下に示されるカウンターカチオンがNa⁺のアゾ系色素を用い、溶媒として2-エトキシエタノール、テトラフルオロプロパノール、エチル

	初期値	照射後
Rtop	60%	40%
I11Mod	66%	25% (ジッターの大きな劣化発生)
P0	7.2mW	

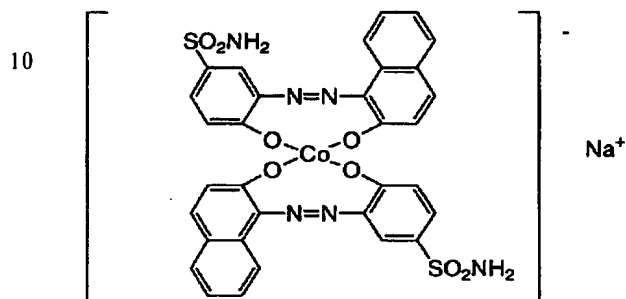
【0210】上記公報の使用方法で本発明の化合物を用いた場合は、780nmの記録・再生において特性の劣化

シクロヘキサンの3種を用い、各2wt%溶液として塗布した以外は、実施例1と全く同様にして、ディスク3種の形成を試みた。

【0203】この結果、いずれの溶媒を用いた場合でも、色素の溶解性不足により、色素膜表面に結晶が生じ、評価ができなかった。

【0204】

【化38】

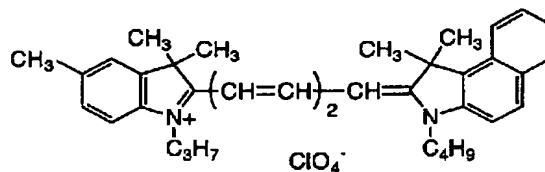


【0205】比較例2

特開平2-55189号公報の実施例に準じ、光記録用色素として、本発明の化合物No. I-1と下記のペンタメチンシアニン系色素を用い、重量比で化合物No. I-1：シアニン系色素=1：1にする以外は、実施例7と同様にして、ディスクを形成した。

【0206】

【化39】



【0207】このようにして作製した光記録ディスクのディスクサンプルに対し、レーザー（発振波長780nm）を使用して、線速1.2m/秒で記録を行い、レーザー（発振波長780nm）で再生を行い、最適記録パワー（P0）、モジュレーション（I11Mod）、反射率（Rtop）を測定した。

【0208】また、8万ルクスのキセノンランプ（島津社製キセノンフェードメーター）を25時間照射し、モジュレーション（I11Mod）、反射率（Rtop）の照射後の変化を測定した。

【0209】結果を以下に示す。

がみられることがわかった。

【0211】比較例3

光記録層用色素として、トリメチンシアニン系色素B-5とフタロシアニン系色素A-3を使用し、重量比でシアニン系色素B-5：フタロシアニン系色素A-3＝1：1で混合した色素を用いる以外は、実施例8と同様にして、ディスクを形成し、レーザー（発振波長780nm）を使用して、線速1.2m/秒で記録を行い、レーザー（発振波長780nm）とレーザー（発振波長650nm）で再生を行い、最適記録パワー（P0）、モジュレーション（I11Mod）、反射率（Rtop）を測定した。

【0212】また、8万ルックスのキセノンランプ（島津社製キセノンフェードメーター）を20時間照射し、モジュレーション（I11Mod）、反射率（Rtop）の照射後の変化を測定した。

【0213】結果を以下に示す。

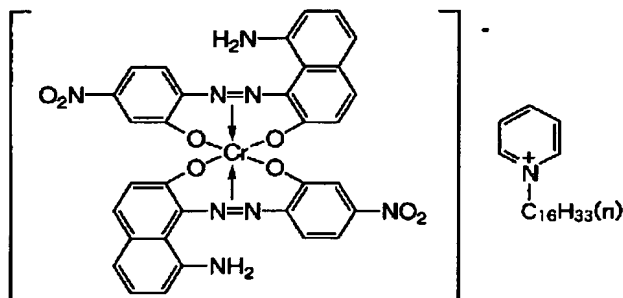
発振波長780nmのレーザーでの評価

	初期値	照射後
Rtop	75%	75%
I11Mod	65%	65%
P0	7.0mW	

発振波長650nmのレーザーでの評価

	初期値	照射後
Rtop	31%	評価できず
I11Mod	63%	評価できず

【0214】このように、本発明の金属含有アゾ系化合



【0217】比較例5

特公平7-42451号（対応特開昭63-35587号）公報に記載の下記のクロム錯体化合物を光記録層用色素として用い、塗布溶媒としてアセトンを用い、基板材質をポリメチルメタクリレート（PMMA）樹脂とする以外は実施例1と同様にして光記録ディスクを作製し、実施例1と同様にして特性の評価を試みたところ、記録を行うことができず、特性を評価できなかった。

【0218】

【化41】

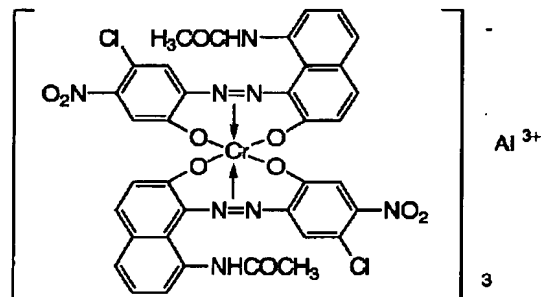
物を用いないと、シアニン系色素の光劣化が著しいことがわかる。

【0215】比較例4

特公平7-37580号公報に記載の下記のクロム合金アゾ系化合物を光記録層用色素として用い、塗布溶媒にシクロヘキサンを用いる以外は実施例1と同様にして光記録ディスクを作製し、実施例1と同様にして特性の評価を試みたところ、記録を行うことができず、特性を評価できなかった。

10 【0216】

【化40】

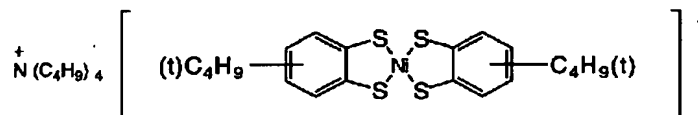


【0219】比較例6

実施例5において、本発明の化合物No. I-1のかわりに、下記のビスフェニルジチオール系のNi錯体クエンチャーを用いるほかは同様にして光記録ディスクを作製し、同様に特性を評価したところ、以下に示すようにトリメチンシアニン系色素のもつ反射率、モジュレーションともに低下した。

【 0 2 2 0 】

【化 4 2】



【 0 2 2 1 】

	初期値	照射後
R _{top}	30%	30%
I _{11Mod}	50%	50%

【 0 2 2 2 】

【発明の効果】本発明によれば、溶解性と耐光性に優れた金属含有アゾ系化合物を光吸収色素として用い、記録感度が高くジッターが小さいなどの特性に優れた光記録媒体が得られる。また、耐光性がなく、本発明の金属含有アゾ系化合物と同様な波長に吸収をもつトリメチンシアニン系色素を光吸収色素に用いる場合には、本発明の金属含有アゾ系化合物を混合することで、耐光性の向上した優れた光記録媒体が得られる。

【 0 2 2 3 】また、長波長側に吸収を有する色素と混合すると2波長対応型の光記録媒体を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】フタロシアニン系色素の薄膜の吸収スペクトルの半値幅の求め方を説明するグラフである。

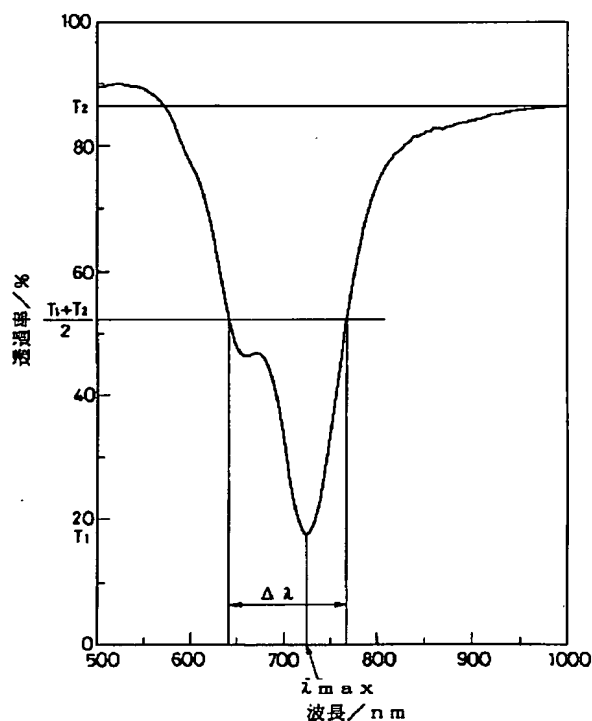
【図 2】本発明の光ディスクの一例を示す部分断面図である。

【図 3】本発明の光ディスクの他の一例を示す部分断面図である。

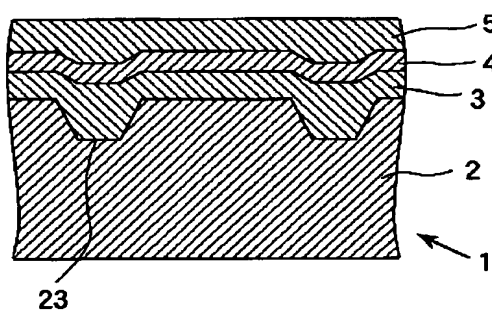
【符号の説明】

1、10	光記録ディスク
2、12、22	基板
23、123、223	グループ
3、13、23	記録層
4、14、24	反射層
5、15、25	保護膜
20 50	接着層

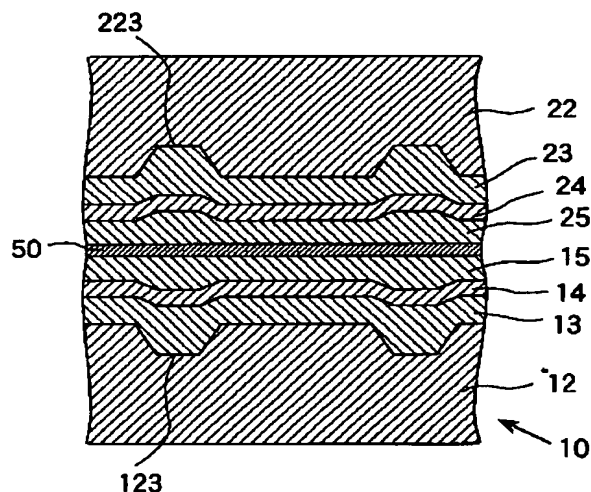
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G11B 7/24	516	8721-5D	G11B 7/24	516

(72) 発明者 門田 敦志
東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティ
ーディーケイ株式会社内